HAL
open science

Réactivité de surface des particules d'oxydes métalliques : de l'adsorption d'ions à la déposition de particules colloïdales

Grégory Lefèvre

▶ To cite this version:

Grégory Lefèvre. Réactivité de surface des particules d'oxydes métalliques : de l'adsorption d'ions à la déposition de particules colloïdales. Chimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. tel-00487996

HAL Id: tel-00487996
https://theses.hal.science/tel-00487996

Submitted on 31 May 2010

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.

UNIVERSITE PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

Spécialité : Chimie

Réactivité de surface des particules d'oxydes métalliques : de l'adsorption d'ions à la déposition de particules colloïdales

présenté par

Grégory Lefèvre

Chargé de Recherche CNRS au Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie (UMR 7575 CNRS – Chimie ParisTech)

Soutenue le 29 janvier 2010 devant le jury composé de :

Gérard Cote	examinateur
Michel Fédoroff	examinateur
Nicolas Marmier	président
Hughes Ménard	rapporteur
Didier Noël	examinateur
Eric Simoni	rapporteur
Thomas Zemb	rapporteur

Plan

Remerciements 4

Introduction 5

I. Acido-basicité de surface 7
1. Mesure de la réactivité de surface par titrage acide-base 7
1.1. Cinétique de réaction 8
1.2. Dissolution 9
1.3. Intercomparaisons 9
2. Stabilité des oxydes métalliques en suspension 10
3. Effet de la morphologie sur la réactivité des oxy-hydroxydes 13
4. Bibliographie du chapitre I 15

II. Sorption 17
1. Réactivité des oxydes de fer envers les espèces du sélénium 17
2. Sorption des ions sulfate sur la magnétite 18
3. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (IR-ATR) 20
4. Bibliographie du chapitre II 23

III. Phénomènes d'adhésion 24
1. Développement d'un moyen expérimental pour étudier l'adhésion sur substrat massifs 24
a) Suivi de la vitesse de déposition sur les parois d'un réacteur 24
b) Interactions entre sorption et adhésion illustré par un problème industriel 26
2. Déposition de particules sous écoulement turbulent 28
a) Boucle à température ambiante 28
b) Boucles haute température 31
3. Bibliographie du chapitre III 32

IV. Projet de recherche 33
1. Prise en compte de la température lors de la sorption des ions aux interfaces solides/solutions 33
a) Détermination des constantes acido-basiques 33
b) Spéciation des ions par spectroscopie ATR-IR 34
2. Adhésion de particules d'oxydes métalliques 36
3. Bibliographie du chapitre IV 37

CV détaillé 39
Diplômes 39
Stages pré et post-doctoraux 39
Production scientifique 40
Articles avec comité de lecture 40
Chapitre de livre 42
Congrès et ateliers internationaux 42
Congrès et ateliers nationaux 44
Séminaires 47
Vulgarisation Scientifique 47
Enseignements 48
Responsabilités de recherches 48
Responsabilités administratives 49

Articles reproduits 50

Remerciements

Je tiens à commencer ces remerciements par Michel Fédoroff qui m'accueilli lors de mon entrée au CNRS, à Vitry/Seine, et avec qui le voyage s'est poursuivi jusqu'au LECIME malgré quelques perturbations et un fort vent contraire.

Je remercie aussi Gérard Cote pour m'avoir accepté dans son équipe et m'avoir permis de renouer avec l'enseignement. Qu'Alexandre, entre deux avions pour le bout du monde, reçoive aussi mes remerciements pour ne pas chercher un bureau individuel.

Je remercie aussi mes collègues du LECIME, ceux du LECA et du CECM auparavant, pour leur aide au quotidien. Merci également à mes (ex-)collègues d'EDF R&D avec qui, j'espère, les échanges se poursuivront encore de nombreuses années.

Je remercie aussi les chercheurs des « FZ » de Karlsruhe et Dresde pour leurs invitations, et l'opportunité de mieux connaître l'Allemagne, de l'organisation de sa recherche à sa cuisine sucré-salée.

Un merci aussi aux étudiants, doctorants et post-doctorants que j'ai pu encadrer et conseiller.

Je remercie Hughes Ménard, Eric Simoni et Thomas Zemb d'avoir accepté le rôle de rapporteur. Je remercie aussi Nicolas Marmier et Didier Noël pour leur participation au jury.

Enfin, merci à ma petite famille, qui supporte mes absences. S'ils devaient rédiger des remerciements, ils n'oublieraient pas Free pour la gratuité des appels vers l'étranger et Microsoft pour avoir développé Messenger.

Introduction

Je suis pour la première fois entré dans un laboratoire, il y a 15 ans, à l'occasion du « stage d'initiation à la recherche » clôturant la première année de Magistère de Génie Moléculaire, Matériaux, Procédés, à l'Université de Nancy. Ce stage a mérité son nom, puisqu'un an plus tard, j'arrivai au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement pour débuter un DEA, avant d'y rester 3 ans de plus comme doctorant.

Moins d'une semaine après la soutenance, j'avais déjà une occupation à temps complet : aviateur de 2nde classe. Cette année de service militaire comme Scientifique du Contingent affecté à l'ONERA m'a éloigné de ma Lorraine d'origine vers l'Ile de France, où je suis finalement resté. Deux mois après « la quille », j'entrai au CNRS au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique à Vitry/Seine. Après trois ans, la dynamique de ce laboratoire, qui a disparu depuis, m'a conduit à rechercher un nouveau souffle, que j'ai trouvé au sein du centre de recherche d'EDF R&D – Les Renardières où j'étais « mis à disposition » pendant un an. Le retour au CNRS a eu lieu au Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, devenu depuis le Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie où je développe mes recherches depuis cinq ans.

Le fil conducteur de ce mémoire est la compréhension de la réactivité de surface des oxy-hydroxydes métalliques et son implication dans les processus de sorption et d'adhésion.

J'ai débuté mes recherches par une thèse sur l'étude des interactions des ions iodure avec plusieurs composés du cuivre (oxydes, carbonates et sulfures) par des méthodes spectroscopiques (spectroscopie de photoélectrons, Raman) et électrochimiques pour caractériser les composés formés. L'application de ces recherches au stockage souterrain des déchets radioactifs (l'iode 129 étant un vecteur potentiel de contamination) a justifié leur financement par l'ANDRA.

Ces premiers travaux m'ont dévoilé l'étendue des études nécessaires à l'avancée des connaissances dans le domaine des interfaces oxydes/solution. Mon embauche au CNRS m'a permis de mettre en œuvre un programme de recherche basé sur une approche multiéchelle (des colloïdes aux substrats massifs) et multitechnique (caractérisation du solide et de sa surface). Dans une première étape, j'ai utilisé des solides de référence pour améliorer les méthodes de caractérisation acido-basiques. La plate-forme expérimentale du CECM, laboratoire spécialisé dans les matériaux, a permis de réaliser une caractérisation approfondie des solides, au-delà des analyses réalisées habituellement par des chercheurs n'ayant pas un accès direct à ces moyens analytiques (microscopies électroniques, diffraction de rayons X, themogravimétrie, spectroscopie de photoélectrons,…). J'ai ainsi mis en évidence l'instabilité de la surface de l'alumine gamma en solution, alors que ce composé était utilisé depuis plusieurs dizaines d'années comme un solide de référence. Aidé d'un stagiaire, j'ai synthétisé un hydroxyde d'aluminium (bayerite) avec différentes morphologies pour prendre en compte la cristallographie sur la réactivité de surface, en accord avec les modèles les plus récents.

La sorption des anions reste une problématique importante pour le stockage souterrain des déchets radioactifs puisqu'ils seraient les principaux vecteurs de contamination dans la géosphère. Avec une doctorante, nous avons travaillé sur le système sélénite/hématite pour aboutir à la publication de la première étude approfondie sur la sorption de cette espèce anionique du sélénium sur ce minéral. A cette occasion, la nécessité de disposer d'informations spectroscopiques en présence de solution m'a conduit à développer un système permettant de réaliser des spectres infrarouges en réflexion totale atténuée (ATR-IR). J'ai ainsi analysé plusieurs systèmes (sulfate, carbonate, uranyle/hématite, uranyle/rutile,…) pour lesquels j'ai obtenu la spéciation des espèces sorbées, notamment en distinguant les complexes de sphère interne et externe. Ces expériences m'ont permis de publier la première étude française avec ce moyen d'investigation de la sorption.

Ces études ont été suivies par un séjour de près d'un an à EDF R&D. Cette mobilité résultait de la volonté de cette entreprise de développer ses activités de recherche sur la réactivité des produits de corrosion colloïdaux dans les circuits de refroidissement des réacteurs à eau pressurisée (REP), et de mon souhait de renforcer ma connaissance du milieu industriel et de la recherche finalisée.

De retour dans un laboratoire CNRS, j'ai appliqué mes compétences précédemment acquises sur les phénomènes de sorption à l'étude des phénomènes d'adhésion de particules. Ces recherches s'étendent de la mise en place d'essais en laboratoire jusqu'à l'analyse des retours d'expérience des centrales nucléaires. De manière étonnante, les interactions entre particules colloïdales et matériaux industriels ont fait l'objet de peu d'études, à l'inverse des systèmes modèles (latex/verre, mica,…) dont les conditions expérimentales sont très éloignées des applications. En parallèle à mes activités dédiées à la sorption, j'ai alors porté mes efforts sur cette thématique. Un premier volet a été consacré à la caractérisation acido-basique des matériaux, colloïdaux ou massifs, avec l'acquisition d'instruments commerciaux et le développement de méthodes originales de mesure de l'adhésion. Cette approche a permis de dégager les processus majeurs à la base de la déposition des particules (interactions électrostatiques et hydrodynamique), du point de vue fondamental jusqu'à l'application sur des pièces mécaniques des pompes utilisées dans les REP.

La réactivité des surfaces d'oxydes métalliques est ainsi déclinée dans ce mémoire sous trois formes : l'acido-basicité, la sorption d'ions minéraux et l'adhésion de particules sur des substrats massifs. La synthèse des travaux réalisés est suivie de la présentation du projet de recherche.

I. Acido-basicité de surface

Les interactions entre les ions dissous dans les eaux naturelles avec les solides présents dans l'environnement font intervenir un ensemble complexe de processus. La simple caractérisation des ions dissous d'une part (liaison avec les molécules complexantes, potentiel redox,...), et des solides d'autre part (mélange de phases minérales, présence d'acides humiques,...) demande déjà un effort de recherche important. Ce problème a fait naître l'idée de systèmes modèles, suffisamment simples pour espérer décrire en totalité les réactions ayant lieu à l'interface solide/solution. Pour ce faire, ces dernières années ont vu la consécration d'une gamme de solides utilisés comme référence (silice, alumine, goethite, corindon,...) dont la réactivité de surface est caractérisée selon des modes opératoires généralisés et reconnus (titrage acide-base, isotherme de sorption,...). Malgré cela, l'explication de la réactivité des surfaces vis à vis des protons ou d'autres espèces dissoutes n'est pas devenue objet de consensus, bien au contraire, puisque les théories décrivant la complexation de surface se multiplient et se complexifient. Une des raisons est la dispersion des résultats publiés *a priori* sur un même solide et obtenus avec une même méthode. Cette constatation nous a conduit à chercher les raisons des différences observées, dégageant, notamment, le problème de la stabilité des oxydes en suspension.

1. Mesure de la réactivité de surface par titrage acide-base

Le titrage acide-base d'une suspension par une base et un acide forts est la méthode couramment utilisée pour caractériser l'acido-basicité de la surface de poudre, et consiste à appliquer la méthode de titrage des solutions à celui d'une suspension. La charge de surface, Q, est alors calculée à partir de la formule suivante qui découle de l'électroneutralité :

$$Q = \left[NO_3^-\right] - \left[Na^+\right] + \frac{K_e}{\gamma_{OH}\left(H^+\right)} - \frac{\left(H^+\right)}{\gamma_H} \qquad \text{(I.1.1)}$$

avec $[NO_3^-]$ et $[Na^+]$ les concentrations dans le cas de l'utilisation de $NaNO_3$ comme sel de fond et $NaOH/HNO_3$ comme titrants. K_e est la constante d'autoprotolyse de l'eau, (H^+) l'activité en proton mesurée par l'électrode de verre, et γ_{OH} et γ_H les coefficients d'activité des ions hydroxyde et des protons. A partir de cette valeur en mol/L et l'aire spécifique du solide (m^2/g), une charge de surface en atome (ou proton) / m^2 est ensuite calculée. La courbe de l'évolution de la charge en fonction du pH peut ensuite servir à déterminer les constantes d'acidité de la surface et la quantité de groupements (dé)protonables, comme dans le cas des titrages d'espèces dissoutes. Néanmoins, à l'interface solide/solution, les ions de l'électrolyte sont structurés en une double couche électrostatique, perturbant la réactivité des groupements de surface, et « lissant » les sauts de pH typiques des courbes de titrage de solutions. Les constantes d'acidité calculées dépendent donc des modèles de réactivité de surface (2-pK, 1-pK,…) et électrostatiques (capacité constante – CCM, couche diffuse – DLM, triple couche – TLM,…) choisis.

Le titrage acide-base des surfaces d'oxydes a commencé à être utilisée dans les années 1960-70 (par exemple Onoda et De Bruyn, 1966, Huang et Stumm, 1973), et d'après la littérature, c'est maintenant une méthode maîtrisée aux résultats fiables et reproductibles. De nombreuses difficultés et précautions avaient pourtant été soulignées par ses précurseurs (Onoda et De Bruyn, 1966) mais aucune étude d'optimisation ou intercomparaison n'avait été publiée depuis, alors qu'une large dispersion des résultats publiés était décelable. Dans le cadre de la thèse de Myriam Duc, les paramètres responsables de l'incertitude sur les résultats obtenus ont fait l'objet d'une étude systématique.

Ainsi, nous avons étudié la stabilité de l'oxyde d'aluminium (transformation γ-$Al_2O_3 \rightarrow \beta$-$Al(OH)_3$ – voir partie suivante), la porosité et la cinétique de dissolution des oxy-hydroxydes métalliques. Enfin, nous avons lancé une étude d'intercomparaison avec plusieurs équipes européennes pour évaluer l'impact du mode opératoire sur les résultats bruts.

1.1. Cinétique de réaction

Lors du titrage d'une solution, la réaction est rapide et, sous réserve que le temps entre deux ajouts soit supérieur à la durée nécessaire à l'équilibre des électrodes de mesure, le résultat est identique pour des vitesses de titrage différentes. Dans le cas d'une suspension, il a été constaté que la réaction est plus lente, et que la vitesse de titrage (c'est-à-dire la combinaison du volume ajouté et du temps d'attente entre deux ajouts) est un paramètre important à prendre en compte. Les phénomènes responsables de cette cinétique restent en partie incompris. Nous avons cherché à quantifier l'impact de la vitesse de titrage sur la charge pour plusieurs oxydes métalliques. La figure I.1.1.A illustre les courbes obtenues par titrage en continu ou en « batch » (suspensions préparées dans plusieurs réacteurs et laissées équilibrer pendant un temps donné). Pour le titrage en continu, le même volume de base était ajouté pour chaque expérience, avec un temps d'attente entre chaque ajout de 5, 8 ou 15 minutes. Pour les batchs, le temps d'équilibre était de 7, 18 ou 48 h. Augmenter la vitesse du titrage conduit à une baisse de la charge mesurée, ce qui s'explique par une réaction incomplète, et une sous-estimation de la concentration de sites de surface. Le solide étudié, l'alumine gamma, est caractérisé par une grande aire spécifique (152 m^2/g) résultant de la présence de nanopores, et la diffusion des ions dans les pores est l'étape qui ralentit le processus. Cette explication est confirmée par l'évolution de l'adsorption de protons en fonction du temps qui suit une équation de diffusion pour l'alumine gamma et la silice (autre solide poreux). De manière plus étonnante, la fixation de proton s'est révélée être lente aussi dans le cas de solides non poreux (hématite et goethite). Comme illustré sur la figure I.1.1.B, le pH atteint lentement l'équilibre après ajout d'acide ou de base. Ce phénomène ne peut résulter ni d'une diffusion dans les pores, ni d'une dissolution du solide (domaine de pH où les solides sont stables). Deux autres explications peuvent être avancées : la diffusion dans la structure du solide et le réarrangement des protons adsorbés en surface, mais ils est difficile de conclure sur le mécanisme avec les résultats expérimentaux disponibles.

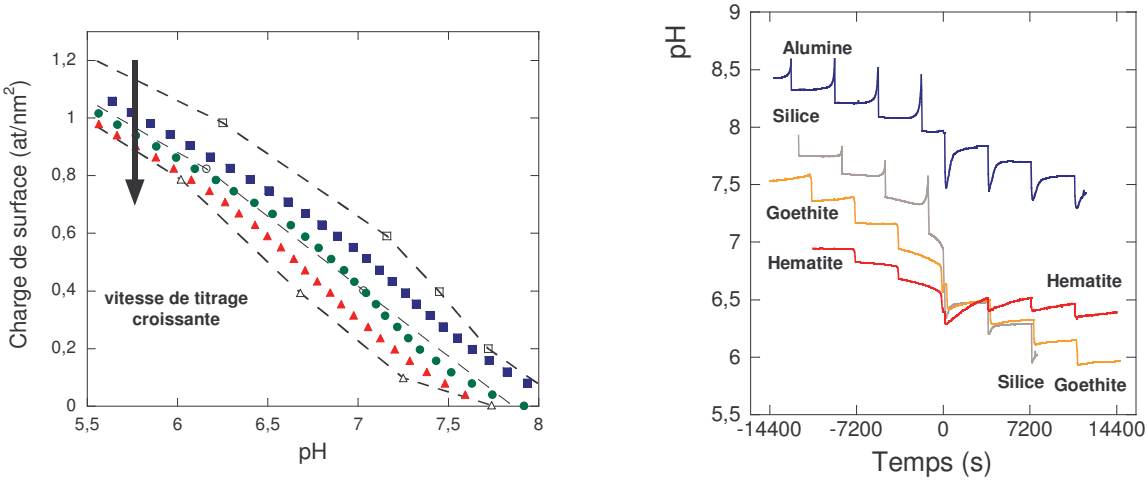


Fig I.1.1. (A) Comparaison de la charge calculée lors du titrages acide-base d'une suspension d'alumine gamma en continu avec une vitesse décroissante (▲,●,■) ou en batch pendant un temps d'équilibre croissant (△,○,□). (B) Evolution du pH lors d'ajout de base (temps négatifs) ou d'acide (temps positifs) dans des suspensions d'oxydes métalliques.

1.2. Dissolution

Pour modéliser les courbes de titrage, des résultats sur un domaine de pH étendu sont préférables. C'est notamment le cas pour déterminer la concentration de sites de surface à partir de la mesure de la saturation par les protons ou les ions hydroxydes. Néanmoins, la stabilité des oxydes métalliques dépend du pH, et la solubilité de nombreux solides de références n'est négligeable que pour un domaine de pH restreint. Il faut néanmoins nuancer cette instabilité par le facteur cinétique qui peut conduire à une réactivité des solides inférieure aux prédictions thermodynamiques.

La porosité et la dissolution conduisent à des vitesses de dosage optimales opposées, puisque la diffusion au sein des pores ralentit la réaction, alors qu'un dosage rapide est conseillé pour éviter la dissolution du solide (puisque les protons intervenant dans cette réaction sont comptés à tort comme participant à une réaction acide-base avec la surface). A partir de la détermination expérimentale de la cinétique de dissolution de l'alumine γ en fonction du pH, nous avons pu réaliser des dosages lents impliquant l'essentiel des sites acido-basiques de surface, puis corriger la quantité brute de protons ajoutés en soustrayant la contribution des réactions de dissolution. Nous avons pu ainsi déterminer la charge réelle de surface du solide dans des domaines de pH où la dissolution du solide devient importante (pH < 4 et pH > 11), mais où la densité de sites réactifs seule peut être mesurée. *Ces résultats sont présentés dans l'article [13], reproduit à la fin du manuscrit.*

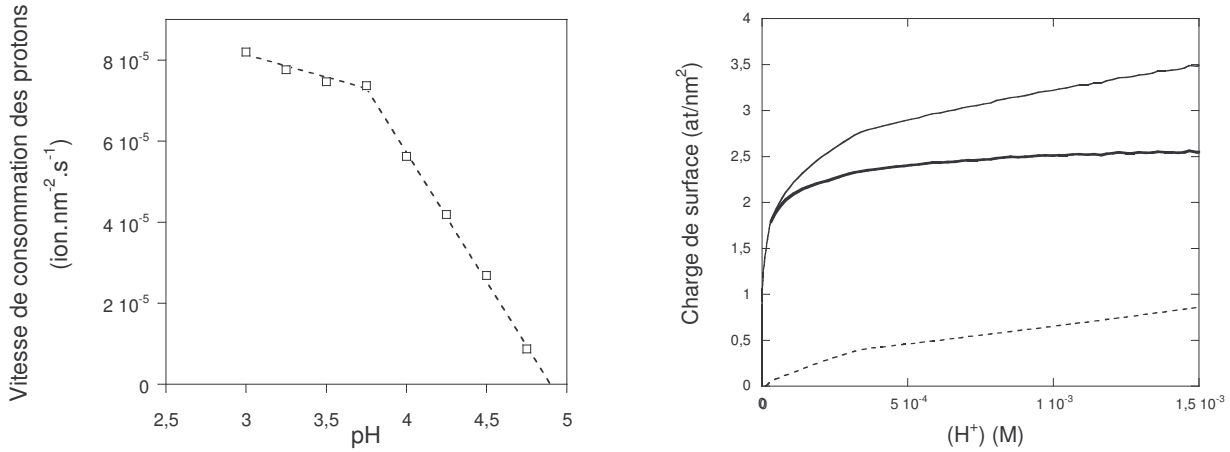


Fig. I.1.2. (A) Vitesse de dissolution de l'alumine gamma en fonction du pH. (B) Dosage par l'acide de l'alumine gamma, et correction de la dissolution : courbe brute (trait fin), corrigée (trait épais) et quantité de protons utilisés dans la dissolution (pointillés)

1.3. Intercomparaisons

Après avoir dégagé les causes majeures à l'origine de la dispersion des résultats expérimentaux obtenus par titrage acide-base, nous avons cherché à déterminer si le protocole et l'instrumentation avaient une influence. Nous avons réalisé, avec une équipe de l'INE (FZ Karlsruhe), une intercomparaison des mesures d'acido-basicité par les deux méthodes les plus courantes : le dosage acide-base et la zétamétrie. La suspension utilisée était identique dans les différentes expériences, mais les paramètres de dosage (volume ajouté, temps d'équilibre,…) et le montage (purification du gaz, type d'électrode de pH,…) étaient propres à chaque équipe. Les résultats sont illustrés sur la figure I.1.3A, où la charge mesurée par adsorption/désorption des protons est tracée en fonction de ΔpH (la valeur correspondant à l'écart entre le pH et le point isoélectrique, IEP). Les courbes obtenues par nos deux équipes sont quasiment confondues (notées ENSCP et INE), indiquant que les différences dans

nos protocoles n'induisent pas d'écart sur les résultats. Cette constatation rejette l'origine des différences constatées dans la littérature sur la diversité de la réactivité des solides selon leur méthode de synthèse.

La comparaison des mesures de potentiel zêta est visible sur la figure I.1.3B. Les différences de protocoles résidaient dans le type de zétamètre et le sel de fond (NaCl et $NaClO_4$ pour INE ou $NaNO_3$ pour ENSCP). Le point isoélectrique déduit de ces courbes est identique pour les deux séries (entre 11,0 et 11,3), alors qu'un écart est observé dans la valeur du potentiel. Ce comportement est cohérent avec la différence du sel de fond, et souligne à nouveau que pour un solide issu de la même synthèse, les caractéristiques acido-basiques (IEP) ne dépendent pas du protocole de mesure.

Pour notre équipe, ce travail en commun a permis de confronter notre protocole expérimental avec un groupe reconnu internationalement pour sa compétence dans le domaine. Les nombreuses discussions autour de ce thème nous ont également permis d'échanger nos idées sur les théories de complexation de surface, les modèles électrostatiques, la modélisation des données expérimentales.

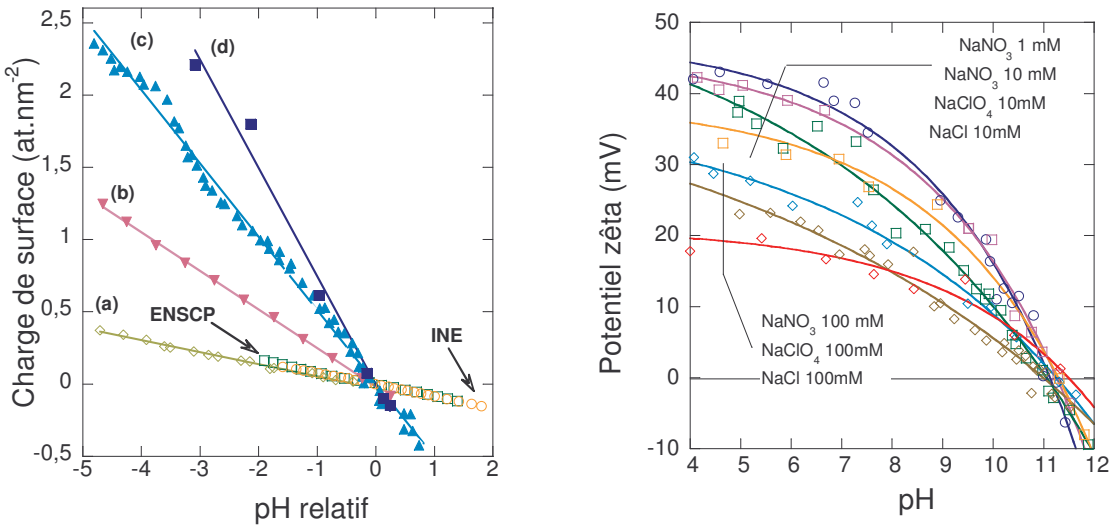


Fig I.1.3 (A) Comparaison des résultats obtenus par dosage acide base de suspensions de gibbsite. Les courbes réalisées dans le cadre de l'intercomparaison sont notées « ENSCP » et « INE ». Les autres courbes sont issues de la littérature : (a) Hiemstra et coll., 199, (b) Kavanagh et coll., 1975, (c) Rosenqvist et coll., 2002, (d) Yang et coll., 2007 (B) Comparaison des résultats obtenus en zétamétrie : électrolyte $NaNO_3$ pour l'ENSCP, NaCl et $NaClO_4$ pour l'INE.

2. Stabilité des oxydes métalliques en suspension

La réactivité de surface des oxydes et des hydroxydes métalliques est régie par la présence de groupements hydroxyle. Ces fonctions font partie intégrante de la structure des hydroxydes, mais apparaissent sur les oxydes par l'adsorption dissociative de molécule d'eau selon (Jolivet, 1998) :

$$\equiv M\text{-}O\text{-}M\equiv + H_2O \rightarrow 2 \equiv M\text{-}OH \qquad (I.2.1)$$

L'étude de la réactivité des aluminols (≡Al-OH) s'est développée sur des oxydes d'aluminium de grande aire spécifique (alumines de transition, γ principalement). La réaction (I.2.2) peut néanmoins être accompagnée d'une hydratation plus profonde formant un hydroxyde en surface :

$$M_2O_3 + x\ H_2O \rightarrow 2\ MO_{(3-x)/2}(OH)_x \qquad x = 1 \text{ ou } 3 \qquad M = Fe \text{ ou } Al \qquad (I.2.2)$$

Quand cette dernière réaction a lieu, l'utilisation de l'oxyde métallique comme solide modèle dans les étude de sorption pose le problème de la validité et l'interprétation de résultats obtenus sur la surface d'un solide en évolution.

Il est donc important de prévoir et/ou de vérifier la stabilité en suspension des solides de référence couramment utilisés. Dans ce but, nos travaux se sont appuyés sur les données thermodynamiques accessibles dans la littérature et sur des analogues géologiques présents dans des milieux hydratés. La partie expérimentale a été réalisée par des techniques d'analyse de masse (thermogravimétrie) et de surface (spectroscopie de photoélectrons - XPS) permettant de distinguer les oxyde des hydroxydes. La stabilité relative de ces deux phases a été étudiée pour différents systèmes d'intérêt fondamental (aluminium) ou appliqué (fer : concept français de stockage des déchets radioactifs). *Les résultats sur l'alumine sont présentés dans l'article [7], reproduit à la fin du manuscrit.*

Tableau I.2.1. Enthalpies libres des réactions $Al_2O_3.nH_2O + mH_2O \rightarrow Al_2O_3.(n+m)H_2O$ pour différentes alumines (kJ/mol).

	n+m	0	1	3	
n		Alumine γ	Boehmite	Bayerite	Gibbsite
0	Alumine α	+17,3	-17,6	-6,8	-16,2
	Alumine γ		-34,9	-24,1	-33,5
1	Boehmite			+10,8	+1,4
3	Bayerite				-9,4

D'après les calculs thermodynamiques (Tableau I.2.1.), l'alumine γ se révèle instable dans l'eau, au profit de plusieurs phases hydratées (AlOOH – boehmite et $Al(OH)_3$ – gibbsite et bayerite). Les rares publications sur ce point confirmaient la présence de boehmite ou de bayerite sur de l'alumine γ en suspension. Nous avons alors réalisé une étude systématique de la réaction d'hydratation de cet oxyde, sur des échantillons immergés durant quelques heures à un an, en suivant la cinétique à l'aide de plusieurs méthodes microscopiques et spectroscopiques. Nous avons montré que la formation initiale d'un composé hydraté amorphe est suivie par la cristallisation de la bayerite (β-$Al(OH)_3$) après quelques jours, accompagnée des autres polymorphes de $Al(OH)_3$ (gibbsite et nordstrandite) en plus faibles quantités. L'analyse par spectroscopie de photoélectrons indique que les premières couches de la surface du solide sont entièrement hydratées après 2 semaines. L'hydratation est inhibée après un mois, aboutissant à de l'alumine γ (90 % de la quantité initiale) recouverte de bayerite. La réactivité de surface (densité de sites acido-basique et vitesse de dissolution) du solide, initialement très élevée, décroît au fur et à mesure de son hydratation.

Ce résultat a des répercussions importantes sur les études concernant la sorption. En effet, l'alumine γ est depuis une trentaine d'années le solide utilisé dans les publications à la base des théories de complexation de surface, mais sans que son instabilité n'y soit mentionnée. Néanmoins, l'évolution de sa réactivité de surface avec le temps d'hydratation préalable à son utilisation avait été observée (sans être quantifiée), et expliquée par la nécessité de l'hydroxylation de sa surface après sa synthèse à haute température (environ 600°C). Nos résultats indiquent que les expériences réalisées sur l'alumine γ en suspension caractérisent en fait la réactivité de surface de trihydroxydes d'aluminium. Cette conclusion, au moment où les modèles de surface impliquant la cristallographie se développent, apporte un nouvel éclairage sur de nombreuses publications. Ces résultats soulignent le risque de modéliser la réactivité de surface d'un solide à partir de sa structure en masse, en absence de résultats confirmant son homogénéité jusqu'aux couches superficielles.

L'hématite (α-Fe_2O_3) et la goethite (α-FeOOH) sont souvent utilisées comme modèles, mais la stabilité de l'hématite dans l'eau est un point délicat. Des calculs thermodynamiques caractérisant son hydratation, selon la réaction (I.2.3.), peuvent être réalisés.

$$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\ \alpha\text{-FeOOH} \qquad \text{(I.2.3)}$$

Néanmoins, les données relatives aux composées du fer sont trop dispersées pour aboutir à un résultat prédictif sur la stabilité relative de ces deux solides (Table I.2.2), alimentant la polémique sur ce point. En effet, l'enthalpie libre de la réaction (I.2.3.) se situe entre -1 et 9,1 kJ/mol, indiquant, respectivement que l'hématite est stable dans l'eau à 25°C, ou qu'elle se transforme en goethite. Cette constatation conduit à chercher une réponse à travers des résultats expérimentaux.

Table I.2.2. Enthalpie libre de la réaction d'hydratation de l'hématite calculée à partir de différentes valeurs publiées des enthalpies libres de l'hématite et de la goethite (références détaillées dans Lefèvre et coll. (2006)).

	$\Delta G_{f,298K}$ Goethite		
$\Delta G_{f,298K}$ Hématite	-489,8	-487,4	-486,2
-741,5	-1,0	3,8	6,2
-742,2	-0,3	4,5	6,9
-742,7	0,2	5,0	7,4
-743,6	1,1	5,9	8,3
-744,4	1,9	6,7	9,1

Dans leur article sur le dosage acide-base de l'hématite, Onoda et De Bruyn (1966) observaient une étape lente de réaction, et l'interprétait comme la diffusion des protons à travers une fine couche hydratée (d'épaisseur environ 3 nm) à la surface des cristaux d'hématite. Néanmoins, cette supposition n'était appuyée d'aucune analyse du solide. Nous avons alors cherché à confirmer ou infirmer cette hypothèse en utilisant la thermogravimétrie et l'XPS sur des échantillons d'hématite en suspension dans l'eau pendant un mois. Aucune perte de poids à la température de déshydratation de la goethite ou des hydroxydes amorphes ferriques n'a été mesurée par thermogravimétrie, mais du fait de la faible aire spécifique de la poudre, la limite de détection était estimée à deux couches d'hydratation. Nos analyses XPS ont confirmé que la surface d'hématite n'évoluait pas après plusieurs mois d'immersion. Ces résultats indiquent un comportement différent de l'alumine gamma, puisque la surface d'hématite semble stable à l'échelle de temps des expériences. Ce sujet, plus de quarante ans après les résultats d'Onoda et De Bruyn (1966) reste d'actualité, puisqu'en 2007, Jang et coll. invoquait la présence de goethite à la surface de l'hématite pour expliquer les valeurs élevée de la solubilité de leurs échantillons. Néanmoins, une seule analyse de surface (XPS) a révélé la croissance d'un hydroxyde sur la surface (0001) d'un monocristal artificiel exposé à la vapeur d'eau (Liu et coll., 1998). Les autres analyses XPS conduites sur des échantillons pulvérulents (Lefèvre et coll., 2006a), ou sur la face (0001) de cristaux naturels (Junta-Rosso et Hochella, 1996) en contact avec l'eau sont cohérents avec une stabilité de l'hématite. Il faut nuancer ces résultats par le fait que les analyses XPS sont réalisées sous ultra haut vide, avec le risque de déshydrater la couche à sonder. Cette possibilité a été contournée par Schchukarev et coll. (2007, et communication personnelle) qui ont refroidi des échantillons d'hématite (-170°C) avant de les placer sous vide. Sur ces échantillons, le spectre O1s était dominé par la contribution de l'oxyde, comme dans les précédentes études à température ambiante. Ces résultats récents tendraient à confirmer la stabilité de la surface de l'hématite, et à valider son utilisation comme solide de référence.

3. Effet de la morphologie sur la réactivité des oxy-hydroxydes

Parmi les théories décrivant la réactivité de la surface de particules en suspension, des contributions théoriques (Hiemstra et coll., 1996), soutenues par quelques expériences décisives (Rabung et coll., 2004), ont conduit à envisager une réactivité différente pour chaque face cristalline en contact avec la solution, plutôt qu'une réactivité globale de surface. Un des premiers exemples publiés (Hiemstra et coll., 1996) a été la gibbsite (α-$Al(OH)_3$) composée de prismes droits à base hexagonale avec différents rapports hauteur / largeur, donnant un forme évoluant des « plaquettes » hexagonales (faces {*00l*} dominantes) jusqu'aux « bâtonnets » (faces {*hk0*} dominantes). La réactivité de ce solide serait seulement liée aux faces latérales des cristaux, et l'aire spécifique latérale serait un paramètre plus significatif que l'aire globale. Cette avancée introduit un nouveau paramètre dans la définition d'un solide : la description de la géométrie de la surface.

Les recherches dans cette direction sont donc prometteuses pour les objectifs de prédiction des réactions aux interfaces solides / solutions et pour la reproductibilité ou la comparaison des résultats expérimentaux. En effet, la description d'un solide utilisé dans des expériences de sorption selon les critères actuels (analyse massive par DRX, de surface par XPS et aire spécifique) est incomplète si on prend en compte cette « réactivité de faces », et peut expliquer la dispersion des résultats publiés sur des solides considérés comme identiques.

Cet aspect peut être abordé par deux voies. La première possibilité est de réaliser des expériences sur des solides divisés, constitués de particules de morphologie bien définies. La seconde est de travailler avec des monocristaux, pour mesurer alors individuellement la réactivité de faces de dimensions macroscopiques.

L'utilisation de solides divisés demande un investissement important au niveau de la synthèse et de la caractérisation des solides étudiés, puisqu'il faut avoir à disposition une gamme de morphologies différentes pour un même oxy-hydroxyde. Nous avons alors lancé un projet basé sur l'utilisation de bayerite (β-$Al(OH)_3$), un hydroxyde métallique connu pour la variété des formes de ses cristaux (cônes, bâtons ou plaquettes). D'autres raisons nous ont également guidés dans ce choix : son importance dans le domaine de la corrosion (hydroxyde prépondérant lors de l'oxydation de l'aluminium en dessous de 70°C) et une littérature restreinte laissant de nombreuses questions sur sa croissance en suspens.

Nous avons développé une méthode originale de synthèse de bayerite, permettant, par l'ajout quasi-simultané d'aluminate de sodium et d'acide nitrique de précipiter la bayerite en restant en présence de faibles concentrations de réactifs tout au long de la synthèse, et à pH constant. L'évolution des concentrations est représentée sur la figure I.3.1. Il est intéressant de voir que la concentration en aluminate dépasse la limite de solubilité, avant que la précipitation ne débute et ne conduise à un retour à la valeur à l'équilibre thermodynamique. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la précipitation ont été étudiés. L'influence des paramètres de cette synthèse (pH, durée, vitesse d'ajout,...) sur la pureté et la morphologie du produit obtenu a ensuite été étudiée. La synthèse de bayerite peut donc être orientée pour aboutir à des particules de géométrie préférentielle (bâtons, cônes ou « oeuf », Fig. I.3.2.). Néanmoins, contrairement aux particules de gibbsite, l'orientation et la proportion des faces exposées des cristaux de bayerite sont difficiles à caractériser (à l'exception de la face basale). *Ces résultats sont présentés dans l'article [12], reproduit à la fin du manuscrit.*

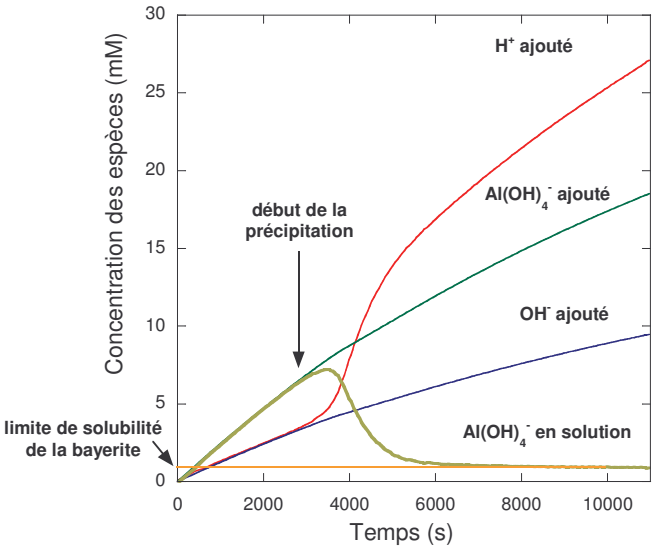


Fig. I.3.1. Variation des concentrations au cours d'une expérience de synthèse de bayerite. Les valeurs des espèces ajoutées sont expérimentales, la concentration d'$Al(OH)_4^-$ est calculée.

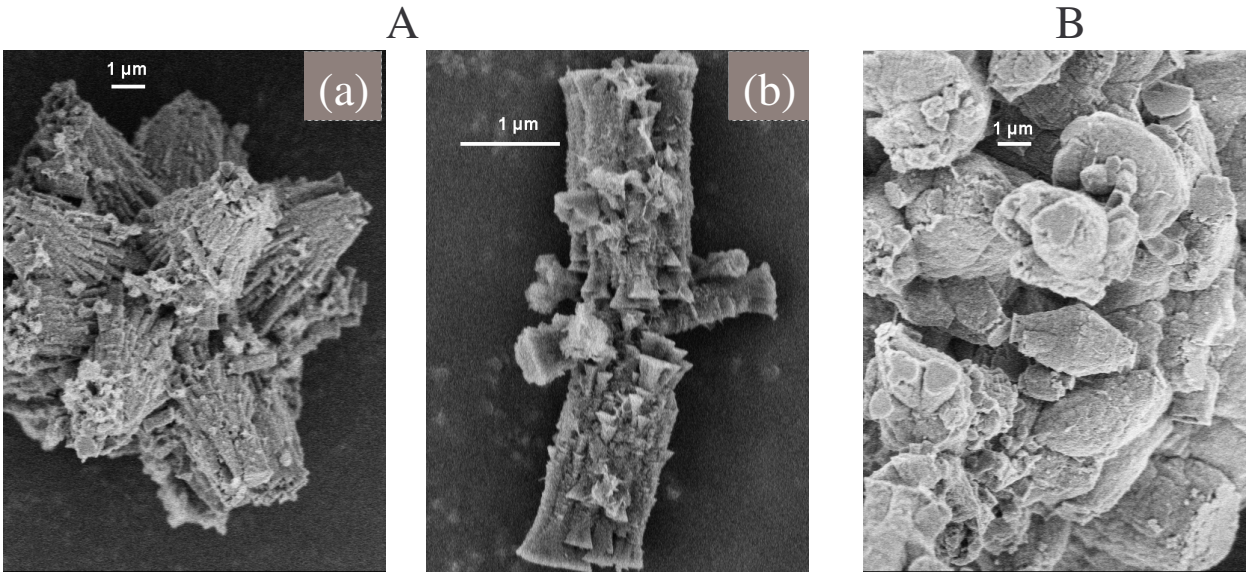


Fig. I.3.2. Images obtenues par MEB d'échantillons obtenus avec différentes durées de synthèse : (A) synthèse la plus courte, (B) synthèse la plus longue.

Un second système dont l'étude a commencé récemment en collaboration avec une équipe du LECIME concerne la croissance de films de ZnO. Le principe est la précipitation du zinc dissous par des ions hydroxydes électrogénérés à la surface d'une électrode de SnO_2 pour former des bâtons de section hexagonale. Selon les paramètres de la croissance (pH, concentration,…), différentes morphologies sont obtenues, avec comme principale caractéristique une différence de croissance dans les directions selon *c* (axe des bâtons) et *a*,*b* (perpendiculaire à l'axe) (Fig. I.3.3). Un des points importants est l'effet du pH sur la direction de croissance. Il a en effet été constaté que la précipitation à pH neutre ou acide conduit à des plaquettes hexagonales alors que des bâtons sont formés à pH élevé.

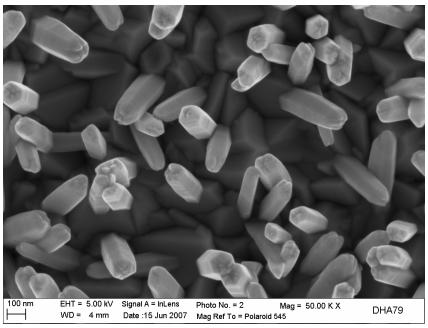


Fig. I.3.3. ZnO électrodéposé sur SnO_2 (El Belghiti et coll., 2008)

L'explication et la prédiction des morphologies ont un intérêt important car les caractéristiques photovoltaïques des films dépendent étroitement de leur structure. Plusieurs approches ont été utilisées pour expliquer la formation des cristaux de ZnO, mais la relation avec la charge de surface du fait de la protonation/déprotonation des hydroxyles n'avait jamais été envisagée dans une publication. A partir d'un modèle récemment développé pour prédire l'acido-basicité des faces des cristaux d'oxydes métalliques, appelé MUSIC (pour Multisite Complexation, Hiemstra et coll, 1996), j'ai calculé la charge des différentes faces de ZnO en fonction du pH. Les faces latérales seraient neutres dans la majeure partie du domaine de pH, alors que les faces basales seraient toujours chargées, avec un point de charge nulle à 6,5 pour (000-1), ou 10,9 pour (0001). Les observation expérimentales ont alors pu être interprétées en associant ces résultats à la spéciation du zinc en solution. L'effet de l'adsorption de protons ou d'ion hydroxyde sur les surface chargées peut aussi contribuer à un baisse de la tension de surface (isotherme de Gibbs), modifiant la face thermodynamiquement la plus stable selon le pH (Jolivet et coll., 2004). Il faut néanmoins nuancer ces interprétations en tenant compte des notions de pH local, d'accessibilité et de régime de diffusion des espèces.

4. Bibliographie du chapitre I

El Belghiti H., Pauporté T, Lincot D. (2008) Mechanistic study of ZnO nanorod array electrodeposition, *Phys. Stat. Sol. (a)* **205**, 2360-2364.

Hiemstra T., Venema P., Van Riemsdijk W.H. (1996), Intrinsic proton affinity of reactive groups of metal (hydr)oxides: the bond valence principle, *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 680-692.

Hiemstra T.,Yong H., Van Riemsdijk W.H. (1999) Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxides, *Langmuir* **15**, 5942-5955.

Huang C.P. and Stumm W. (1973) Specific adsorption of cations on hydrous γ-Al_2O_3, *J. Colloid Interface Sci.* **43**, 409-420.

Jang J.H. ,Dempsey B.A., Burgos W.D. (2007) Solubility of hematite revisited: effects of hydration, *Environ. Sci. Technol.* **41**, 7303-7308.

Jeffrey G. Catalano, Thomas P. Trainor, Peter J. Eng, Glenn A. Waychunas, Gordon E. Brown, Jr. (2005) CTR diffraction and grazing-incidence EXAFS study of U(VI) adsorption onto α-Al_2O_3 and α-Fe_2O_3 (11-02) surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3555-3572.

Jolivet J.P. (1998), De la Solution à l'Oxyde, EDP Sciences Editions

Jolivet J.P., Froidefond C., Pottier A., Chanéac C., Cassaignon S., Tronc E., Euzen P. (2004) Size tailoring of oxide nanoparticlesby precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling., *J. Mater. Chem.* **14**, 3281–3288.

Junta-Rosso J.L., Hochella M.F. (1996) The chemistry of hematite (001) surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 305-314.

Kavanagh B. V., Posner b A. M., Quirk P. J. (1975) Effect of polymer adsorption on the properties of the electrical double layer, *Discuss. Faraday Soc.* **59**, 242-249.

Lefèvre G., Duc M., Fédoroff M. (2006), Accuracy in the determination of acid-base properties of metal oxides surfaces, in *Surface Complexation Modelling*, J. Lützenkirchen (ed.), Elsevier, pp35-66

Liu P., Kendelewicz T., Brown G.E., Nelson E.J., Chambers S.A. (2001) Reaction of water vapor with α-Al_2O_3 (0001) and α-Fe_2O_3 (0001) surfaces: synchrotron X-ray photoemission studies and thermodynamic calculations, *Surf. Sci.* **417**, 53-65.

Onoda G.Y, De Bruyn P.L. (1966), Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface I. Kinetic study of adsorption, *Surf. Sci.* **4**, 48-63.

Rabung T., Schild D., Geckeis H., Klenze R., Fanghänel T. (2004) Cm(III) sorption onto sapphire (α-Al_2O_3) single crystals, *J. Phys. Chem. B.* **108**, 17160-17165.

Rosenqvist J., Persson P., Sjoberg S. (2002) Protonation and charging of nanosized gibbsite (γ-$Al(OH)_3$) particles in aqueous suspension, *Langmuir* **18,** 4598-4604.

Shchukarev A. Boily J.F., Felmy A.R. (2007) XPS of fast-frozen hematite colloids in NaCl aqueous solutions: I. Evidence for the formation of multiple layers of hydrated sodium and chloride ions induced by the {001} basal plane, *J. Phys. Chem. C* **111**, 18307-18316.

Yang X., Sun Z., Wang D., Forsling W. (2007) Surface acid-base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **308**, 395-404.

II. Sorption

1. Réactivité des oxydes de fer envers les espèces du sélénium

La mesure des caractéristiques acido-basiques de la goethite et de l'hématite était le premier pas dans l'étude de la réactivité de surface des oxy-hydroxydes de fer. Nous avons ensuite cherché à déterminer les interactions de la surface avec les espèces du sélénium (SeO_3^{2-} et SeO_4^{2-}). Le choix de cet élément s'explique par le fait que l'isotope ^{79}Se est un radioélément à vie longue et libéré sous forme anionique. Cette caractéristique le rendrait très mobile dans les matrices argileuses (échangeurs de cations) envisagées à la fois comme barrière ouvragée et naturelle pour le stockage profond de déchets radioactifs. Les oxydes ou les sulfures naturels seraient plus aptes à retarder sa migration par des processus d'adsorption qu'il est donc nécessaire de connaître. Peu d'informations étaient disponibles sur le système sélénite/hématite, et nous avons concentré nos efforts sur la mesure et la modélisation de l'affinité des ions SeO_3^{2-} et $HSeO_3^-$ envers la surface d'hématite. *Ces résultats sont présentés dans l'article [18], reproduit à la fin du manuscrit.*

D'après l'analyse par spectroscopie de photoélectrons des échantillons, les complexes de surface font intervenir les ions sélénite, écartant une réaction d'oxydo-réduction entre Fe^{III} et Se^{IV}. De plus, l'évolution de l'intensité du pic de sélénium suit la quantité de sélénite fixée par le solide (mesurée par la méthode des restes), confirmant l'adsorption de ces ions sous forme de monocouche.

Dans un premier temps et selon un procédé classique pour déterminer le type de complexe de surface, la comparaison entre les courbes expérimentales de sorption et le résultat de simulations calculées à partir des différents complexes envisageables a été effectuée. Pour modéliser la sorption de faibles concentrations de sélénite avec des densités de pulpe variables (recouvrement inférieur à 0,5 at/nm^2), la formation d'un complexe bidentate, selon l'équation suivante conviendrait (Fig. II.1.1).

$$2 \equiv FeOH + SeO_3^{2-} + 2\,H^+ \leftrightarrows (\equiv FeO)_2SeO + 2\,H_2O \qquad \text{(II.1.1.)}$$

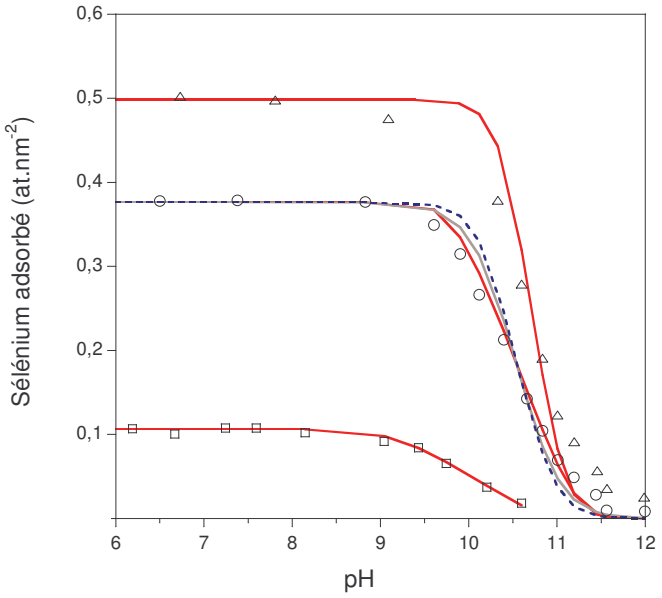


Fig. II.1.1. Fronts de sorption des ions sélénite sur l'hématite pour différents rapports Se/hématite. Mesures (points) et modélisations (courbes) par différents complexes : $(>FeO)_2SeO$ (trait rouge), $>FeO\text{-}Se(O)_2O^-$ (trait gris) et $>FeO\text{-}Se(O)_2OH$ (pointillé).

A plus fort recouvrement (environ 1 at/nm^2), un mélange de deux complexes monodentates (≡FeOSe(O)OH/≡FeOSe(O)O$^-$) s'est révélé nécessaire. Toutefois, les courbes expérimentales peuvent aussi être modélisées par d'autres types de complexes, sans que les écarts par rapport aux courbes expérimentales soient significativement plus élevés. Cela montre les limites de cette méthode pour déterminer les complexes de surface, et la nécessité d'avoir recours à des méthodes spectroscopiques (voir plus loin, spectroscopie IR-ATR).

Enfin, pour les recouvrements les plus élevés (environ 2 at/nm^2), la quantité maximale fixée dépasse le nombre d'hydroxyles déterminé par titrage acide-base. Cette constatation, confirmée par des études publiées sur d'autres systèmes solide/solution, nous a conduit à envisager la présence de groupements de surface ayant une faible réactivité acido-basique, mais pouvant former des complexes de surface. Ainsi, pour de faibles concentrations de sélénite, seuls les groupements les plus réactifs formeraient des complexes de surface, alors que pour des concentrations plus élevées, les groupements moins réactifs interviendraient. Une autre possibilité est que la valeur de la densité de site issue du titrage acido-basique soit sous-estimée, comme le suggèrent plusieurs articles (Lützenkirchen et coll., 2002).

2. Sorption des ions sulfate sur la magnétite

Nous avons commencé à étudier les interactions entre les ions sulfate et les oxydes de fer dans le cadre d'un sujet académique, notamment pour mettre au point la spectroscopie IR en mode réflexion totale atténuée – ATR (cf. §II.3). Ces ions sont en effet très sensibles en infrarouge lorsqu'ils sont adsorbés, et la sorption d'anions modèle est une approche permettant d'obtenir des informations intéressantes sur la rétention des espèces radioactives anioniques issues du stockage souterrain. En 2004, ces études ont pris un nouvel essor, car elles étaient très proches d'un problème industriel qu'EDF rencontrait dans le circuit secondaire des réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP). En effet, au niveau des générateurs de vapeur, les ions sulfate étaient suspectés de favoriser la corrosion, après s'être accumulés sur les produits de corrosion (magnétite) déposés à cet endroit. Il était donc important de connaître la spéciation de ces espèces soufrées au contact de la magnétite, et de confirmer la sorption des ions sulfate. Cette étude a été menée dans le cadre d'une thèse (2004-2007) dont j'ai participé à l'encadrement. *Une partie de ces résultats est présentée dans l'article [27], reproduit à la fin du manuscrit*

Le circuit secondaire est caractérisé par des conditions physico-chimiques particulières : une température d'environ 270°C, une pression de 55 bars, et un potentiel réducteur imposé par de l'hydrazine. La corrosion des circuits en acier au carbone conduit à la formation de particules de magnétite qui sont entraînées jusqu'au générateur de vapeur où elles se déposent. Le soufre est une impureté de la solution initialement présent sous forme d'ions sulfate, mais de nombreux agents réducteurs sont présents dans le circuit, ce qui peut conduire à la formation d'espèces réduites. Ce point a été confirmé théoriquement en réalisant des modélisations thermodynamiques à l'aide d'un logiciel dédié (CHESS), après avoir sélectionné les bases de données les plus complètes à haute température (Fig. II.2.1.).

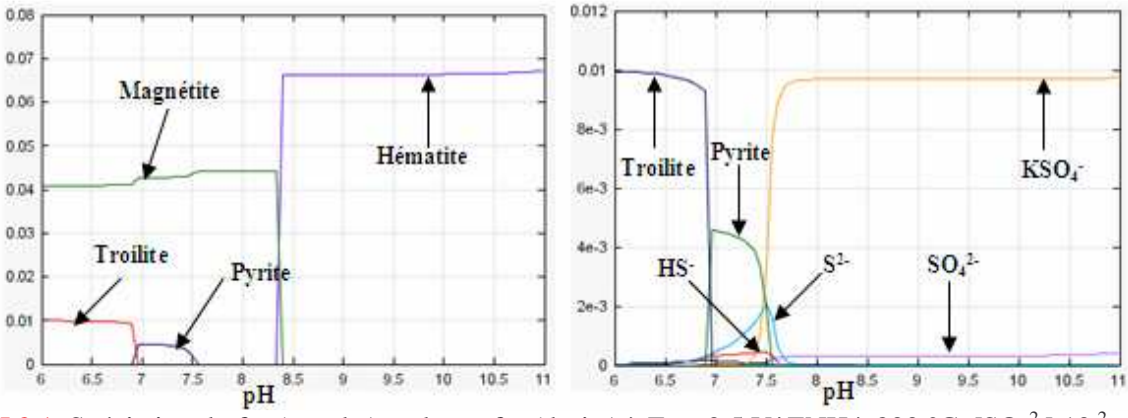


Fig. II.2.1. Spéciation du fer (gauche) et du soufre (droite) à E = -0,5 V/ ENH à 300 °C, $[SO_4^{2-}]$ 10^{-2} M, Fe_3O_4 10 $g.L^{-1}$ et KCl 0,1 M (Mansour, 2007).

Néanmoins, le facteur cinétique étant important, une étude expérimentale a été mené en mettant en contact de la poudre de magnétite et une solution de sulfate dans différentes conditions physico-chimiques. La quantité de sulfate sorbée était alors mesurée après analyse du filtrat. Différents montages au LECIME, à EDF et dans un laboratoire partenaire de Toulouse (LMTG) ont été utilisés pour réaliser ces expériences de 25 à 275°C, en milieu inerte (sous azote) ou réducteur (sous hydrogène) (Fig. II.2.2).

Dans le domaine de température étudié, la quantité sorbée dépend fortement du pH, et devient nulle en milieu basique. L'effet du pH est directement corrélé avec la charge de surface, puisque l'augmentation de température décale le front de sorption vers des pH plus bas dans le domaine où l'effet est le même pour le pzc (25 – 125°C), et l'inverse est observé pour des températures plus élevées (125 – 250°C). A 25°C, en associant les mesures de sorption à des résultats de dosages acide-base et de zétamétrie, j'ai pu construire un modèle qui s'est révélé prédictif pour une concentration totale de sulfate un ordre de grandeur inférieure aux conditions de référence. A plus haute température, nous avons réalisé des expériences en milieu réducteur sous pression d'hydrogène. En absence de magnétite, la réduction du sulfate en sulfure d'hydrogène est lente, alors qu'au contact de magnétite, la présence d'H_2S a été observée ainsi que la précipitation d'un composé de sulfure de fer. Ainsi, en présence d'hydrogène, la magnétite catalyse la réduction des ions sulfate, et la quantité de soufre sorbée augmente de façon importante.

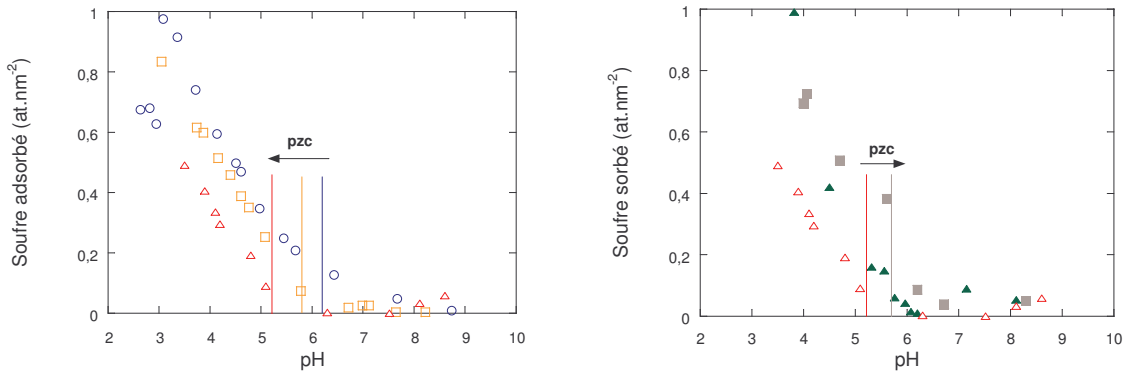


Fig. II.2.2. Sorption des ions sulfate sur la magnétite ($[SO_4^{2-}]$ 10^{-4} M, KCl 10^{-3} M) en absence d'hydrogène, de 25 à 125°C (gauche), et de 125 à 275°C (droite) : 25 (○), 50 (□), 125 (△), 200 (▲) et 275°C (■). Les traits verticaux correspondent aux valeurs de pzc mesurées par Barale et coll. (2008).

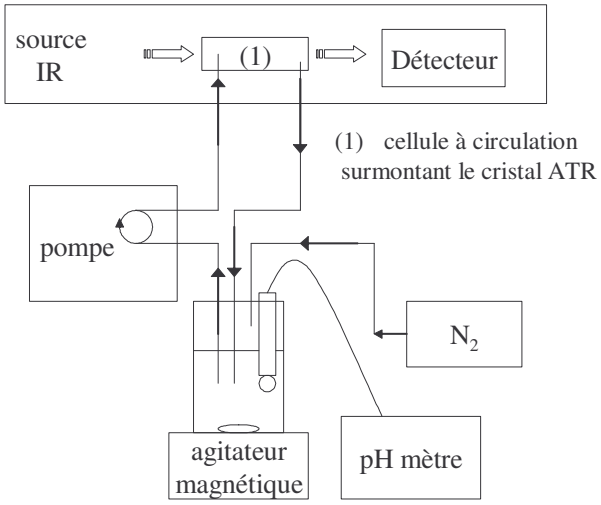
En conclusion, cette étude a conduit à plusieurs avancées sur les moyens expérimentaux et théoriques pour étudier les phénomènes de sorption à haute température en amorçant une collaboration entre notre équipe et un laboratoire de géochimie (LMTG) dans le cadre d'une problématique EDF. La suite de ce travail est réalisée dans le cadre d'une thèse financée par EDF qui a débuté fin 2007. Elle concerne, en plus d'expériences complétant la spéciation du soufre à haute température, le transport et l'adhésion des particules de magnétite dans les tuyauteries du circuit secondaire.

3. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (IR-ATR)

La compréhension des mécanismes de sorption passe par la connaissance de la nature des espèces sorbées (spéciation). En l'absence d'informations expérimentales, le choix du type de complexe est laissé libre dans les calculs de modélisation, ce qui est une source d'incertitude. En effet, comme décrit précédemment, les données expérimentales peuvent être ajustées par plusieurs modèles et plusieurs complexes différents.

La spéciation des complexes de surface est délicate, puisqu'elle doit être réalisée préférentiellement de façon *in situ* (les procédures de séparation solide/solution peuvent faire évoluer la structure des complexes). Les techniques d'analyse les plus employées sont les spectroscopies d'absorption de rayons X (EXAFS) et la luminescence résolue dans le temps (SLRT). Ces méthodes présentent plusieurs limitations, et d'autres spectroscopies ont été proposées. Ainsi, il a été montré que la spectroscopie infrarouge associée à une cellule permettant de travailler en réflexion totale atténuée (ATR) permet de sonder la surface d'un solide divisé en présence de solution (Hug, 1997). En effet, après avoir déposé sur un cristal une couche de particules colloïdales, l'ATR peut être utilisée pour sonder le dépôt, tout en minimisant la perte d'énergie du faisceau dans l'eau. Cette méthode sensible (complexe détecté sur l'hématite en présence de SO_4^{2-} 10^{-6} M) permet d'effectuer les mesures dans l'eau, de distinguer les complexes protonés (par deutériation), et est d'accès suffisamment facile. Ceci nous a donné l'ambition de réaliser la première étude française utilisant cette technique pour caractériser la sorption d'ions minéraux sur des oxydes.

Pour cela, nous avons développé cette méthode en collaboration avec S. Noinville du LADIR (Thiais - UMR 7075 / Equipe « Interactions dans les Systèmes d'Intérêt Biologique »), laboratoire concevant et utilisant des cellules d'ATR pour l'étude de protéines en solution. Ce projet a été financièrement soutenu par l'IFR 1780 (Vitry-Thiais), après avoir remporté un appel d'offre en septembre 2002. Nous avons réalisé un montage en circulation (Fig. II.3.1) autour d'une cellule spécialement construite pour obtenir une grande sensibilité. Le pH, qui est un paramètre important dans les phénomènes de sorption, était mesuré en continu.



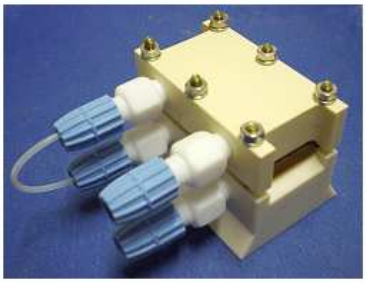


Fig. II.3.1. Montage utilisé pour l'ATR-IR : schéma général et photo de la cellule à circulation

Les premiers résultats ont été obtenus sur la sorption des ions sulfate sur des colloïdes d'hématite synthétisés au laboratoire. Ce système ayant déjà fait l'objet de quelques publications, il a été choisi pour mettre au point le protocole expérimental et tester la méthode. Un montage permettant la circulation de la solution sur le cristal recouvert d'une couche d'hématite a été développé pour mettre en évidence l'effet de la composition de la solution et de la cinétique sur le spectre du sulfate sorbé. Les spectres obtenus montrent une influence du pH, de la concentration en sulfate et de la force ionique sur les composantes de la bande d'absorption autour de 1100 cm^{-1} (élongation asymétrique de SO_4) ce qui traduit une variation de la nature des complexes de surface et de leur abondance relative. La compétition avec les ions carbonates a également été mise en évidence.

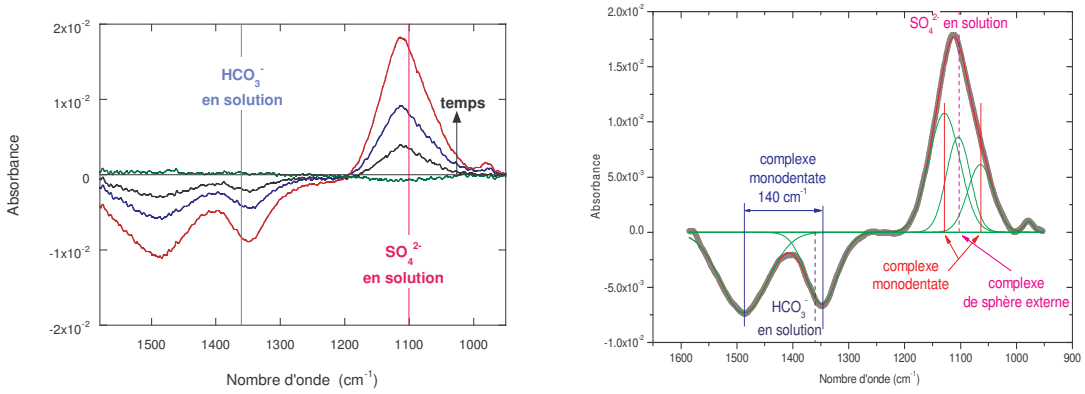


Fig. II.3.2. Spectres ATR-IR obtenus au cours de la sorption d'ions sulfate sur de l'hématite présentant des ions carbonate en surface. (A) Evolution en fonction du temps lors de l'acidification de la solution, (B) décomposition du dernier spectre obtenu.

La décomposition du spectre de sulfate a aboutit à un mélange d'un complexe de sphère externe et d'un complexe monodentate. La bande d'absorption des ions carbonate est caractérisée par un éclatement de la bande d'élongation de 140 cm^{-1}, ce qui correspondrait à un complexe monodentate (Lefèvre, 2004).

Suite à cette étude, la sorption de plusieurs ions sur l'hématite a depuis été étudiée. Ainsi, la sorption de l'ion uranyle (UO_2^{2+}) sur hématite a fait l'objet de la même démarche, et nous avons pu obtenir le spectre de l'ion sorbé par ATR-IR, résultat qui n'avait jamais été publié. *Ces résultats sont présentés dans l'article [16], reproduit à la fin du manuscrit* Il est caractérisé par la fréquence d'absorption de l'élongation asymétrique de O=U=O à 906 cm^{-1} qui ne dépend pas du pH (Fig. II.3.3), indiquant un complexe de surface identique sur le domaine de pH étudié (3 - 10). Du fait de la vitesse à laquelle ce type d'expériences peut être réalisée (quelque heures), il a été possible de travailler dans un domaine de pH où la solution était sursaturée en uranium dissous. La schoepite devrait en effet précipiter au-delà d'un pH 5,3, mais un retard à la précipitation de plusieurs heures à plusieurs jours, selon les conditions opératoires, a été observé (Bargar et coll., 2000).

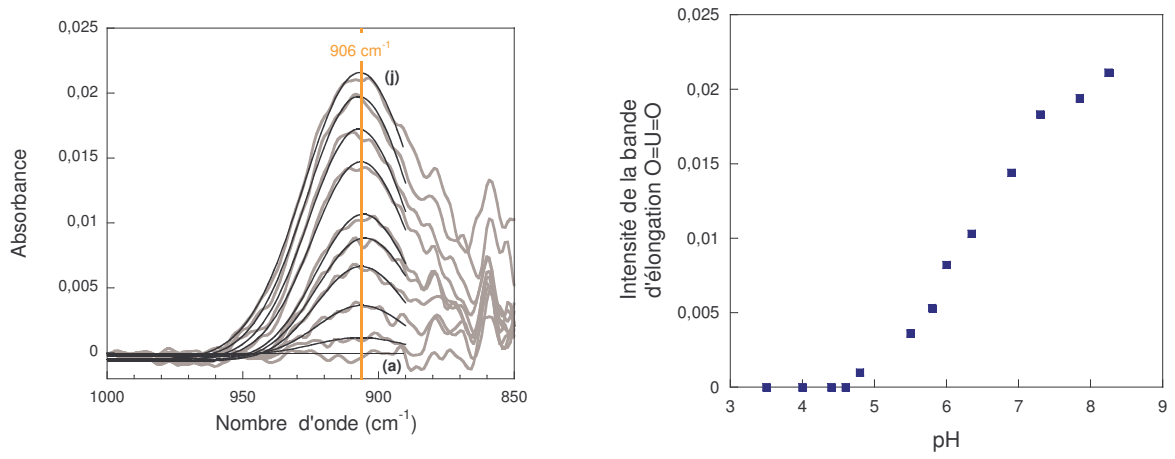


Fig. II.3.3. Spectres d'uranyle sorbé sur l'hématite ([U] = 10^{-5} M), de pH 4 à pH 8,2 (lignes grises) et spectres ajustés par une gaussienne (lignes noires). (B) Evolution de l'intensité de la bande avec le pH.

Après mon départ du site de Vitry-Thiais, j'ai perdu la possibilité d'utiliser cette technique puisque le spectromètre IR était localisé au LADIR. Néanmoins, du fait de l'intérêt de la méthode et du temps consacré à la développer, j'ai cherché à poursuivre ce thème de recherche dans ma nouvelle affectation. Pour cela j'ai développé une collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (UMR 7045) autour de la spectroscopie infrarouge de surface. Avec P. Dubot (LPCS), j'ai transféré sur un spectromètre du LPCS le système que j'avais développé à Thiais. Après quelques semaines de mise au point, les résultats étaient comparables à ceux obtenus avec l'appareillage précédent. De plus, du fait de la configuration différente du spectromètre, plusieurs développements ont été étudiés pour améliorer les capacités de spéciation. Ainsi, des tests ont été réalisés sur les possibilités de la spectroscopie de réflexion absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS) appliquée à l'analyse de dépôt de particules colloïdales.

Une particularité de l'ATR-IR est de sonder la surface **et** la couche diffuse, c'est-à-dire le volume de solution dont la composition est modifiée par la surface du solide. C'est à cet endroit que s'accumule les contre-ions qui neutralisent les charges des groupements de surface ionisés, donc les informations obtenues sur les espèces présentes dans la couche diffuse peuvent permettre de caractériser indirectement la charge de surface. Ainsi, en présence de contre-ions détectables en infrarouge (nitrate, perchlorate, ammonium,…), il est possible d'enregistrer le spectre correspondant aux espèces accumulées ou expulsées de la double couche conséquemment à une modification de pH entraînant une évolution de la charge de surface. La figure II.3.4 illustre ce phénomène à la surface d'un dépôt d'hématite, initialement conditionnée dans une solution acide de nitrate de sodium. L'ajout de soude diminue la charge de surface, expulsant les ions nitrate, conduisant à une bande négative. L'aire de la bande de nitrate peut être tracée en fonction du pH, en décalant à zéro la valeur obtenue au pH correspondant au point isoélectrique mesuré séparément. La courbe résultante a la même tendance que la charge de surface positive que ces ions neutralisent.

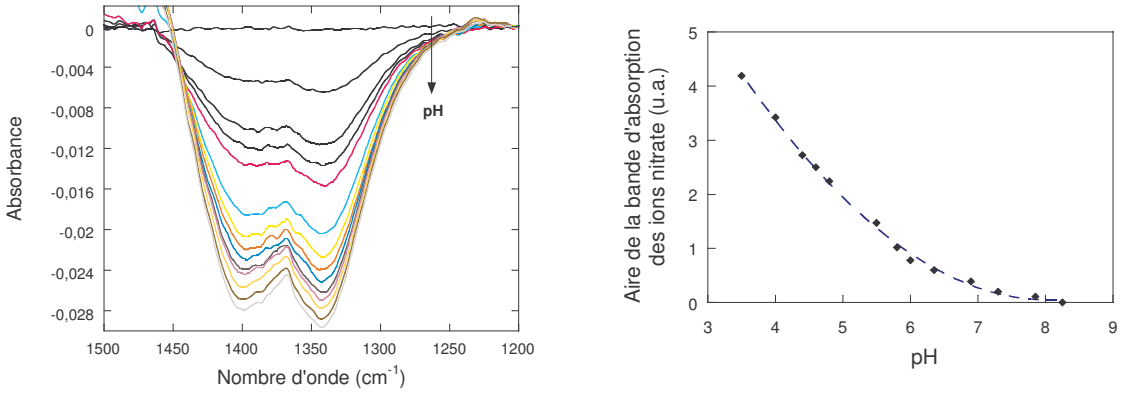


Fig. II.3.4. Spectres ATR-IR des ions nitrate expulsés de la double couche à la surface de l'hématite ($[NO_3^-] = 10^{-2}$ M) pour des valeurs croissantes de pH.

Des expériences similaires ont été réalisées sur d'autres oxydes métalliques (gibbsite et TiO_2), en étudiant notamment l'effet de la concentration des ions nitrate en solution. Ces résultats confirment ceux obtenus par d'autres méthodes mesurant la charge ou le potentiel de surface (zétamétrie, dosage acide-base, titrage de masse,…).

4. Bibliographie du chapitre II

Barale M., Mansour C., Carrette F., Pavageau E. M., Catalette H., Lefèvre G., Fédoroff M., Cote G. (2008) Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR from 5 to 320°C, *J. Nucl. Mater.* **381**, 302-308.

Bargar J.R., Reitmeyer R., Lenhart J.J., Davis J. A. (2000) Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements, *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2737-2749.

Hug S.H. (1997) In situ Fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* **188**, 415-422.

Lefèvre G. (2004) In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions

adsorption on metal oxides and hydroxides, *Adv. Colloid Interface Sci.* **107**, 109-123.

Lützenkirchen J., Boily J.-F., Lövgren L., Sjöberg S. (2002) Limitations of the potentiometric technique in determining the proton active site density of goethite surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3389-3396.

III. Phénomènes d'adhésion

La surface des particules a une réactivité envers les ions dissous comme l'illustrent les paragraphes précédents, mais la connaissance des interactions entre particules (conduisant à leur coagulation) et entre une particule et un substrat massif (phénomène d'adhésion) présente un intérêt fondamental et appliqué. Ainsi, l'adhésion des particules d'oxydes métalliques (magnétite et ferrites) présentes dans les circuits des centrales nucléaires a des conséquences sur la dosimétrie (activation dans le cœur puis dépôt dans les zones plus froides) et le transfert thermique (encrassement des générateurs de vapeurs). Les codes habituellement utilisés pour modéliser le comportement de ces particules sont basés exclusivement sur la thermohydraulique, et nécessitent d'être complétés par un volet « chimie des colloïdes » tenant compte de la réactivité des particules. Depuis 2004, je dirige un projet dans cette direction, en développant une approche (basée sur la théorie DLVO) permettant de calculer les paramètres chimiques à entrer dans la modélisation. En parallèle, je cherche à mesurer les données chimiques manquantes (points isoélectriques, force d'adhésion,…) et la cinétique de déposition de particules dans des systèmes modèle. Ce projet est financièrement soutenu par EDF et l'ANR (programme blanc 2005).

1. Développement d'un moyen expérimental pour étudier l'adhésion sur substrat massifs

a) Suivi de la vitesse de déposition sur les parois d'un réacteur

Il existe plusieurs montages dédiés à la mesure de la déposition de particules décrits dans la littérature. Néanmoins, la majorité des travaux ont été réalisés en flux laminaire (expériences en colonnes ou cellule à cisaillement), donc dans des conditions hydrodynamiques différentes de nombreuses applications industrielles. Pour obtenir des informations sur les interactions entre des particules d'oxydes métalliques et un substrat massif en condition turbulente, j'ai développé un montage simple basé sur un réacteur dont les parois sont constituées du substrat à étudier, rempli d'une suspension diluée agitée par une hélice (Fig III.1.1, gauche). La concentration des particules restant en solution est mesurée par turbidimétrie et le pH est mesuré en continu. Avec ce montage, j'ai pu étudier l'affinité de particules d'hématite envers plusieurs matériaux, d'intérêt appliqué (acier, aluminium,…) ou plus fondamental (verre, polypropylène,…). *Ces résultats sont présentés dans l'article [17], reproduit à la fin du manuscrit.*

Selon le théorie DLVO, l'interaction entre ces deux solides résulte de la somme de la force électrostatique et des forces de Van der Waals. Nos études confirment que l'adhésion est favorisée dans le domaine de pH où les potentiels de surface des solides sont opposés (attraction électrostatique) (Fig. III.1.1, droite). Au-delà, les forces de Van der Waals semblent trop faibles pour contrebalancer la répulsion électrostatique sur le verre. A partir de ces résultats, il est apparu que ce montage permet aussi de mesurer l'IEP du matériau, quand des particules d'IEP connu sont utilisées. Ainsi, la détermination de l'effet du pH sur la vitesse d'adhésion de particules de latex négatif sur les parois d'un réacteur conduit directement à la valeur de son IEP, caractérisé par la transition entre un régime où les particules n'adhèrent pas à un régime d'adhésion.

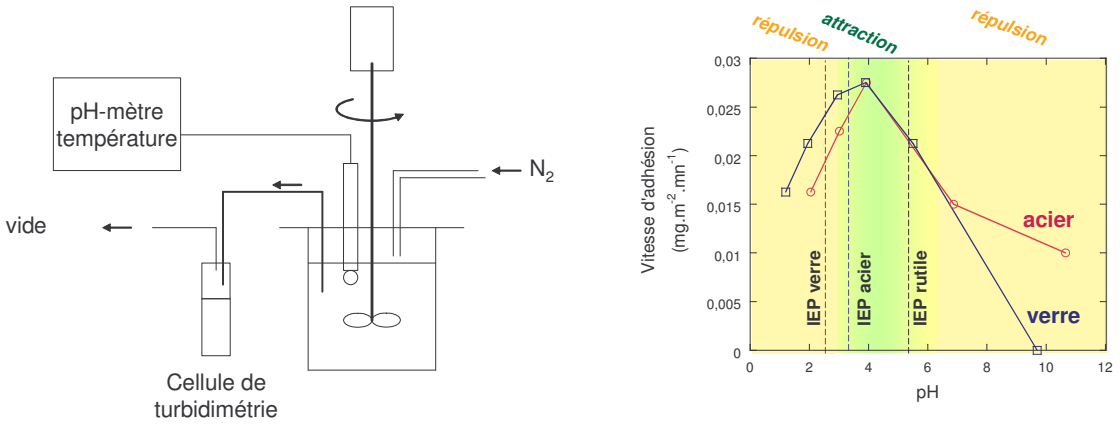


Fig. III.1.1. Montage utilisé pour étudier l'adhésion de particules sur les parois d'un réacteur (gauche) et résultats sur l'adhésion de particules de TiO_2 sur le verre et l'acier inoxydable (droite)

L'IEP est la principale valeur caractérisant les réactions d'adhésion, et il est nécessaire de connaître ceux des matériaux utilisés dans les circuits des REP pour prévoir les zones propices à la déposition de particules colloïdales. Nous avons modifié le montage précédent pour déterminer, par l'adhésion de particules de latex l'IEP de plaques métalliques. Des valeurs dans la gamme 2,4 – 3,4 ont été mesurées, permettant pour la première fois à notre connaissance d'évaluer l'acido-basicité de surface d'inconel et de zircaloy. Ces valeurs apparaissent faibles comparées aux IEP des oxydes métalliques divisés (dans la gamme 6 – 11 pour les oxydes de fer, zirconium, chrome, nickel), ce qui nous a conduit à supposer que le mécanisme de charge de surface n'est pas le même (protonation de groupement hydroxyles – cf. Chapitre I). A la surface de ces alliages inoxydables, un mécanisme similaire à celui avancé pour les surface hydrophobes (gouttelettes d'huile par exemple) (Lützenkirchen et coll., 2008) serait responsable de la charge de surface : l'accumulation d'ion hydroxyde à la surface aurait lieu au détriment des protons, du fait de la nécessaire déshydratation (partielle) de ces derniers. Dans des solutions riches en protons (pH 3), l'IEP est atteint car l'excès de protons en volume compense sa plus faible affinité pour la surface. Ce raisonnement est renforcé par le fait que les valeurs d'IEP que nous avons mesurées sont proches de celles de gouttelettes d'hexadécane (Beattie et Djerdjev, 2004) ou de téflon (Zimmermann et coll., 2001) (Fig. III.1.2).

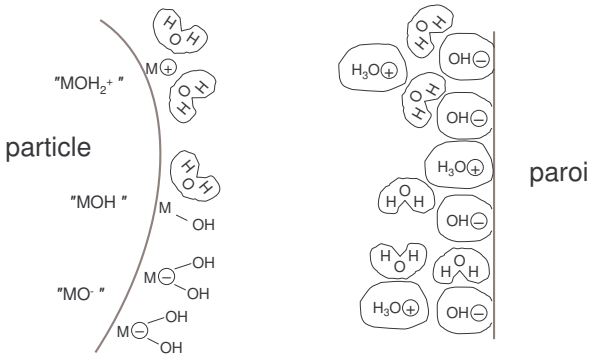


Fig. III.1.2. Représentation schématique du mécanismes de charge des surfaces : (dé)protonation des groupements hydroxyle à la surface des particules, et adsorption préférentielle d'ions hydroxyde à la surface d'une paroi hydrophobe.

b) Interactions entre sorption et adhésion illustré par un problème industriel

Les phénomènes d'adsorption d'ions ou de déposition de colloïdes ont comme base commune la présence d'une charge de surface. Ces deux phénomènes peuvent aussi avoir lieu simultanément, conduisant à un effet de l'adsorption sur la déposition à travers la modification de la charge de surface. Je vais ici illustrer ce type d'interactions à travers la description d'une étude résultant d'un problème rencontré dans les circuits des centrales REP.

1. Description du problème industriel

La circulation de la solution dans le circuit primaire des REP est assurée par des pompes dans lesquelles l'étanchéité dynamique entre le circuit primaire (155 bars) et l'atmosphère du bâtiment du réacteur est assurée par un assemblage de trois paliers. Le premier, assurant la majeure partie de la chute de pression, comprend deux pièces en céramique (alumine ou nitrure de silicium) de très faible rugosité appelée « glaces », séparées de 10µm. Un nombre important de ces joints ont subis des anomalies de fonctionnement durant ces dernières années. Le problème est relié à des changements significatifs du débit de liquide s'écoulant entre les glaces qui atteint parfois des valeurs en dehors des spécifications de fonctionnement (Fig. III.1.3). Ce phénomène est généralement rencontré durant la phase d'exploitation appelée « stretch out », qui consiste à ajouter de l'eau dans le circuit pour diminuer la concentration d'acide borique à la fin du cycle d'exploitation. Parmi les explications avancées à ce phénomène, la déposition de particules d'oxyde de fer sur la céramique est une piste à l'étude. En effet, la formation d'un dépôt peut modifier la géométrie et la rugosité des glaces, avec un impact conséquent sur l'écoulement de la solution et son débit. Par ailleurs, des glaces ont été démontées après l'arrêt du réacteur, où la présence d'oxyde de fer (hématite) a été constatée.

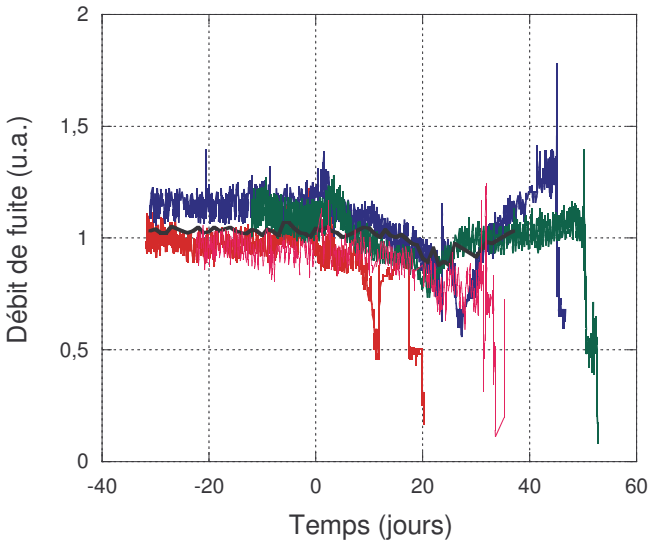


Fig. III.1.3. Évolution normée du débit de fuite au niveau du premier joint de la pompe primaire en fonction du temps après le début de la phase de « stretch out » (temps 0). Chaque courbe correspond à une mesure réalisées sur un REP français (la localisation précise et les valeurs absolues ne peuvent être données pour des raisons de confidentialité).

2. Étude expérimentale et interprétation

Pour permettre d'approfondir cette hypothèse, l'étude de l'adhésion de particules d'hématite sur les parois d'une cellule constituée d'un matériau identique aux glaces des joints a été réalisée. Le montage illustré sur la figure III.1.1 a été utilisé, en s'approchant autant que possible des conditions de fonctionnement réelles. Un réacteur en alumine frittée et des particules d'hématite ont été choisis pour représenter le système. Le réacteur était maintenu à 50°C, température similaire à celle mesurée en fonctionnement.

La vitesse d'adhésion des particules a d'abord été mesurée dans un milieu inerte, en fonction du pH (Fig. III.1.4). Des mesures ont ensuite été réalisées dans des solutions représentatives du milieu du circuit primaire durant un cycle, constituées d'acide borique et de lithine, conduisant à des vitesses trop faibles pour être significatives, indiquant qu'il n'y a pas d'adhésion dans ces conditions.

Pour interpréter ces mesures, la caractérisation des potentiels de surface des solides a été réalisée. Pour le réacteur en alumine, un point isoélectrique très bas (< 4) a été trouvé. Les oxydes d'aluminium sous forme pulvérulent (ainsi que le matériau du réacteur après broyage) ont des IEP proches de 9, ce qui indiquerait que la géométrie du matériau (substrat massif dans ce cas) a un impact sur l'IEP. Cette remarque rejoint l'interprétation donnée plus haut (§ III.1.a) pour les IEP des alliages inoxydables. Pour l'hématite, un IEP de 9,6 a été mesuré dans une solution inerte, diminuant en présence de bore (6,5 dans H_3BO_3 0,1M). Ce comportement est typique d'un mécanisme d'adsorption, conduisant à la formation de complexes de surface d'acide borique. Pour expliquer la baisse de l'IEP (ou à pH constant, la diminution du potentiel de surface), deux réactions d'adsorption peuvent être envisagées :

$$>Fe\text{-}OH + H_3BO_3 \rightarrow >Fe\text{-}O\text{-}B(OH)_3^- + H^+ \qquad \text{(III.1.1)}$$

$$>Fe\text{-}OH_2^+ + H_3BO_3 \rightarrow >Fe\text{-}O\text{-}B(OH)_2 + H^+ + H_2O \qquad \text{(III.1.2)}$$

La première (Eq. III.1.1) consiste à substituer un groupement neutre par un complexe de surface négatif, et la suivante (Eq. III.1.2) décrit la substitution d'un groupement positif par un complexe de surface neutre. Il est difficile de trancher entre ces deux possibilités à partir des seuls résultats de zétamétrie. Néanmoins, l'analogie avec la molécule d'acide borique qui est tétraédrique au-delà de pH 9,2, et trigonale en dessous, indiquerait que le complexe formé en (III.1.1) serait moins stable que celui formé en (III.1.2) dans des domaines de pH proche de la neutralité. De plus, en dessous de 9,6, la surface est recouverte majoritairement de groupements de type $>Fe\text{-}OH_2^+$ au détriment des >Fe-OH.

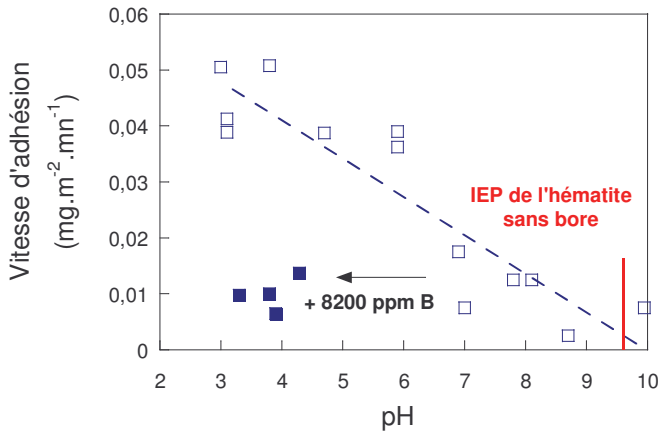


Fig. III.1.4. Vitesse d'adhésion des particules d'hématite à 50°C sur un réacteur en alumine frittée en milieu inerte (□) et après ajout d'acide borique (■).

Ces valeurs d'IEP sont en accord avec nos observations expérimentales (Fig. III.1.4). En effet, en absence de bore, la vitesse d'adhésion en fonction du pH suit l'évolution du potentiel de surface de l'hématite, puisque la surface de l'alumine est négative sur le domaine étudié. Dans des mélanges $LiOH$-H_3BO_3 contenant peu d'acide borique, le pH est élevé et le potentiel des particules d'hématite est presque nul. Pour des concentrations plus élevées d'acide borique, le pH diminue, mais le potentiel de surface des particules reste faible puisque l'acide borique s'adsorbe.

La comparaison de ces résultats avec le retour d'expérience des centrales permet de dégager une explication à l'évolution du débit de fuite (Fig. III.1.2.). En conditions d'utilisation caractérisées par la présence d'acide borique, l'adhésion des particules d'oxyde de fer est défavorisée par la répulsion électrostatique avec la glace (négative). Le débit de fuite est alors constant, sur un assemblage ne s'encrassant pas. En fin de cycle, durant la phase de « stretch out », la concentration d'acide borique diminue à pH constant (environ 7). Du fait de l'équilibre (III.1.2), les molécules présentes sur les particules se désorbent, et le potentiel de surface augmente jusqu'à favoriser l'adhésion suite à l'attraction électrostatique. La présence d'un dépôt d'oxyde de fer, même de très faible épaisseur, peut alors perturber le flux de la solution, en colmatant le passage (de l'ordre de 10 µm) ou en modifiant la géométrie de l'écoulement suite à l'augmentation de la rugosité (initialement Ra < 0,8 µm).

2. Déposition de particules sous écoulement turbulent

Le montage basé sur un réacteur a permis d'obtenir des résultats intéressants sur les interactions électrostatiques, mais son inconvénient est d'avoir un régime hydrodynamique mal défini. Une modélisation de la déposition incluant la mécanique des fluides et la chimie est donc difficile à mettre en œuvre avec ce type de mode opératoire. Pour cette raison, un autre montage avec un écoulement mieux contrôlé a été développé.

a) Boucle à température ambiante

Le besoin de prévoir et de contrôler les processus de déposition des particules a été à l'origine de nombreuses études aussi bien fondamentales que technologiques. Sous leur forme académique, ces études sont focalisées sur les forces mises en oeuvre, conduisant à l'adhésion ou au détachement des particules, en associant de façon plus ou moins détaillée l'aspect hydrodynamique de l'écoulement du fluide.

Le fait que le fluide soit en mouvement implique que l'hydrodynamique participe aux processus d'adhésion et de détachement des particules. D'ailleurs, de nombreux cas ont été traités exclusivement par cette approche, sans intégrer la chimie des interactions particule-paroi. Ce n'est que pour des écoulements laminaires (colonne remplie de grosses particules traversée par des plus fines), qu'il existe des solutions analytiques au transport des particules, contrairement au régime turbulent.

Peu de moyens d'essais permettant de suivre l'adhésion sous écoulement turbulent ont été développés jusqu'à maintenant. En 2004, quelques équipes anglo-saxonnes avaient construit un tel équipement, le suivi de la déposition étant réalisé grâce à des particules colloïdales radioactives (Williamson et coll., 1988) ou à la mesure du dépôt de particules à la fin de l'expérience (Basset et coll., 2000). J'ai alors commencé à étudier un moyen d'essai permettant un contrôle des paramètres physico-chimiques (pH, composition et température) et hydrodynamique (régime laminaire ou turbulent) à l'échelle du laboratoire. L'originalité de ce nouveau moyen d'essai était la mesure en temps réel de la concentration résiduelle en particules dans le fluide effectuée par un turbidimètre en ligne. La quantité déposée de particules était alors calculée par différence. Cela permettait de suivre de façon in situ la cinétique d'adhésion, dans une gamme étendue de valeurs des paramètres physico-chimiques, mesurés également en continu (température, débit, pH) et vérifiés par des prélèvements ponctuels.

J'ai dessiné un montage permettant la recirculation de la suspension (résumé sous le terme de « boucle ») qui a été installé au LECIME en 2005 (Fig. III.2.1).. Son principe reposait initialement sur une section d'essai constituée d'un matériau plus réactif que le reste de la boucle (respectivement aluminium et polypropylène). Au pH de travail (environ 7), les particules d'hématite étaient chargées négativement (IEP ~ 6), comme le polypropylène (IEP ~ 3), à l'inverse de la surface d'aluminium (IEP ~ 9,5).

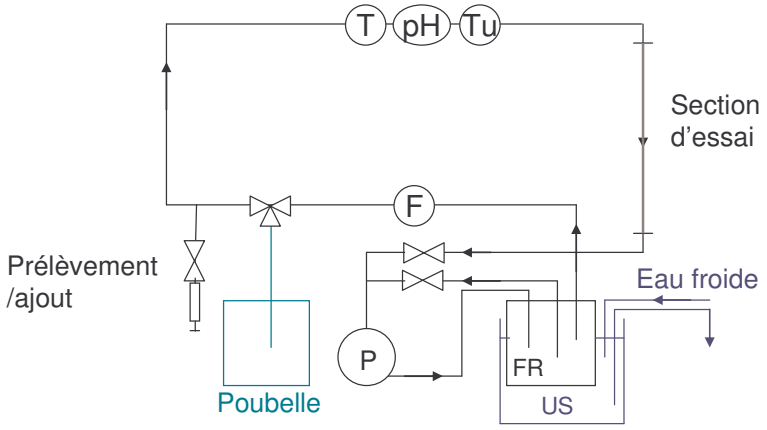


Fig. III.2.1. Schéma de la boucle : bain à ultrasons (US), pompe (P), et capteurs de température (T), pH, turbidité (Tu) et débit (F). La vitesse d'écoulement est comprise entre 0,26 et 1,4 $m.s^{-1}$ (Re 3300 à 17700).

Ce montage a été utilisé pour suivre la concentration d'hématite déposée en fonction du temps pour différents pH avec une section d'essai constituée d'un tube de polypropylène ou d'aluminium (Fig. III.2.2.). A pH 4, la déposition de l'hématite est rapide, indépendamment du matériau de la section d'essai, car les particules chargées positivement adhèrent aux parois de la boucle entière. A pH 7 et 11, une répulsion électrostatique entre les parois de la boucle et les particules est attendue, permettant d'attribuer la déposition observée majoritairement à la réactivité de la section d'essai en aluminium. Celle-ci présente une faible différence avec le polypropylène à pH 11, tandis qu'à pH 7, sa réactivité est mise en évidence. Ainsi, ces premières mesures ont permis de valider l'hypothèse de base : l'adhésion des particules d'hématite est régie par les interactions électrostatiques dans ces conditions hydrodynamiques.

Néanmoins, les mesures réalisées en remplaçant la section d'essai par un tube de polypropylène ont montré qu'une déposition de l'hématite n'est pas nulle malgré les conditions électrostatiquement défavorables (Fig. III.2.2). Dans une série d'expériences préliminaires réalisées avec le montage présenté dans la partie précédente (Fig. III.1.1), une absence totale d'adhésion avait été observée pour les particules d'hématite dans un réacteur en polypropylène. Il apparaît que la surface de polypropylène dans la boucle est moins inerte malgré les interactions électrostatiques répulsives toujours présentes. Cet écart pourrait être du au régime hydrodynamique plus turbulent, ou à un état de surface différent (rugosité, impuretés résiduelles dans le polypropylène,…).

Ainsi, la réactivité non nulle du polypropylène ne permet pas de négliger la réactivité de la boucle durant les mesures sur une section d'essai d'aluminium. Sa prise en compte conduirait à une incertitude élevée sur le résultat final, et dans la suite des expériences, nous avons décidé de travailler sur la boucle entièrement en polypropylène. *Les résultats obtenus sont présentés dans l'article [26], reproduit à la fin du manuscrit*

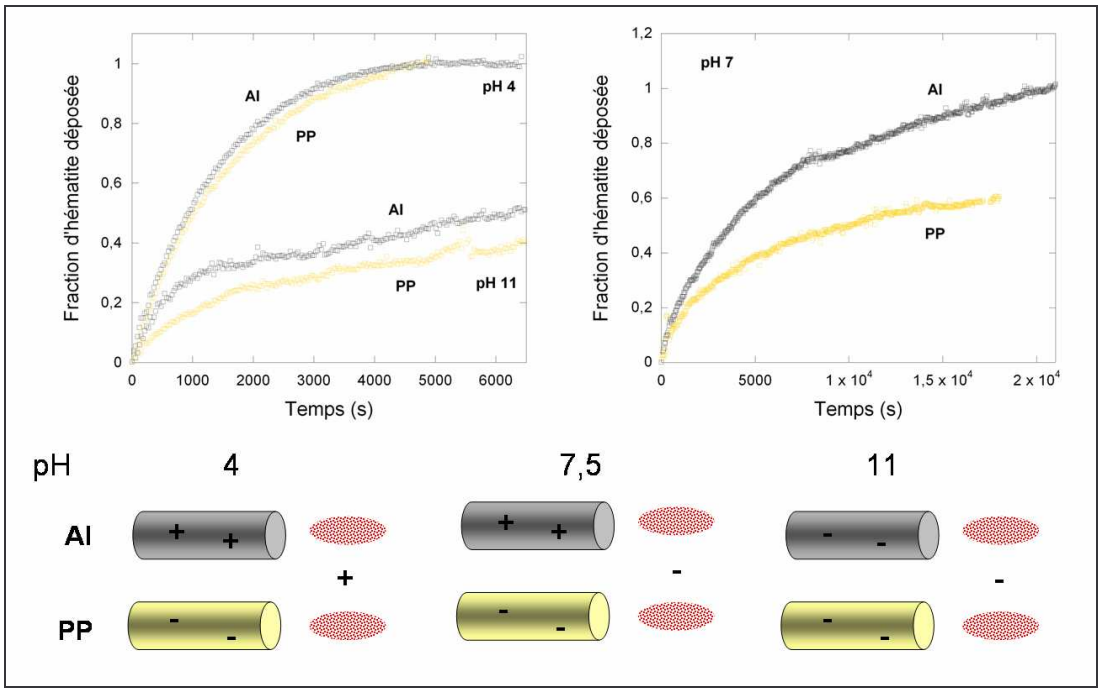


Fig. III.2.2. Evolution de la déposition de particules d'hématite dans la boucle avec une section de test en polypropylène (PP) ou en aluminium (Al) à différents pH : (A) (a) pH 4 et (b) pH 11, et (B) pH 7.5.

Parmi les paramètres étudiés, le pH a un effet capital, comme l'illustre la figure III.2.3. Ces courbes ont été modélisées par un processus de déposition suivant une cinétique du premier ordre, associé à un phénomène de réentraînement aux pH les plus élevés. Dans la gamme de pH où les conditions électrostatiques sont favorables au dépôt (pH 4,6 et 6,2 sur la figure III.2.3.), la cinétique de déposition a pu être simulée par un modèle hydrodynamique semi-empirique (Arbeau et coll., 2004) confirmant que l'étape limitante était le processus de transport des particules à la paroi.

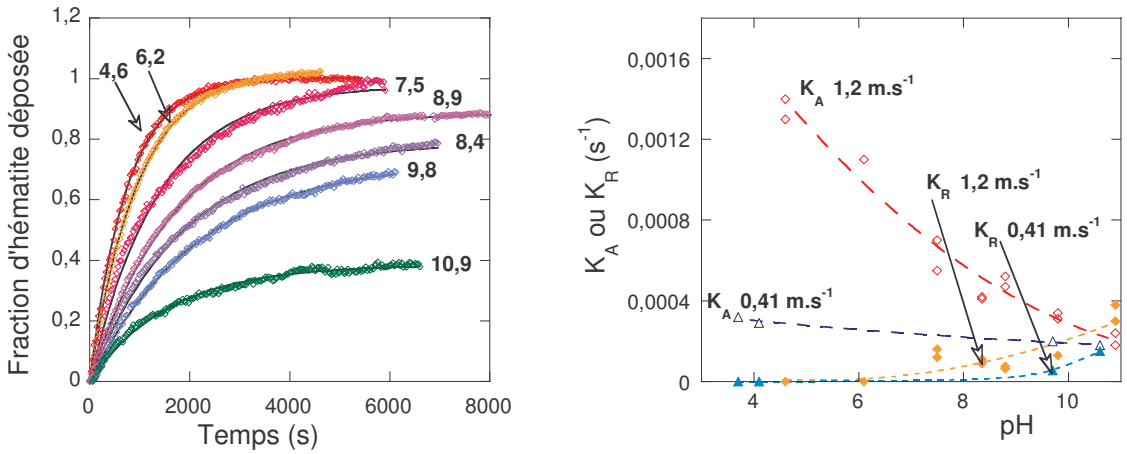


Fig. III.2.3. (A) Effet du pH sur la déposition de l'hématite dans un circuit en polypropylène pour une vitesse d'écoulement de 1,2 m.s^{-1} (Re : 15600). Les lignes correspondent au modèle de dépôt-réentraînement. (B) Evolution des constantes d'adhésion (K_A) et de réentraînement (K_R) en fonction du pH pour deux débits différents.

b) Boucles haute température

La boucle installée au LECIME a permis d'améliorer la compréhension et la modélisation des mécanismes à la base de la déposition de particules, mais les conditions chimiques et thermohydrauliques sont éloignées de l'application industrielle. A l'inverse, des boucles en conditions REP (300°C, 150 bars) existent dans les laboratoires d'EDF, mais les conditions extrêmes de l'expérience réduit les moyens analytiques utilisables. Ainsi, une installation de ce type (appelée PERFIDE) permet de reproduire avec exactitude l'échange thermique sur un tube de générateur de vapeur au contact des circuits primaires et secondaires, mais elle n'a pas été conçue pour suivre la déposition de particules. Dans le cadre d'une collaboration, nous développons un système basé sur la spectroscopie de réflexion diffuse de lumière visible pour mesurer de façon *in situ* la déposition de produits de corrosion colloïdaux sur le tube. Ce projet se déroule en trois étapes : (1) des mesures réalisées au LECIME sur des échantillons statiques (Fig. III.2.4) pour valider le principe , (2) des mesures à EDF sur une boucle fonctionnant à basse température (<90°C) pour optimiser le montage optique adapté sur une conduite, et (3) l'installation sur PERFIDE de ce système.

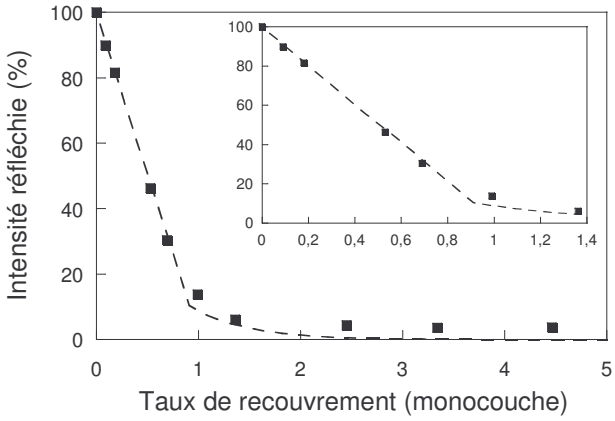


Fig. III.2.4. Evolution du signal en fonction du taux de recouvrement d'acier inoxydable par des particules d'hématite (intensité moyenne sur 400 – 800 nm). Les pointillés correspondent au résultat du calcul suivant un modèle de recouvrement progressif de la surface. Encart : agrandissement du début de l'évolution.

Le premier point a été terminé en 2008. Il a permis de montrer (Fig. III.2.4) que le recouvrement progressif d'une surface peut être suivi par la spectroscopie visible de réflexion diffuse. Pour un recouvrement inférieure à une monocouche, la baisse d'intensité du signal réfléchi est proportionnelle à la fraction recouverte. Cette méthode pourrait donc permettre de suivre la déposition des particules dès le début du phénomène, contrairement aux méthodes actuellement utilisées (mesure de l'évolution de la perte de charge ou du transfert thermique) dont la faible sensibilité nécessitent un dépôt d'une épaisseur minimum de plusieurs microns.

La deuxième étape est en cours et permettra de préparer l'installation du système sur PERFIDE. Cette dernière étape étant lourde, le maximum du travail de conception et de test doit être fait en amont grâce à la boucle à basse température.

3. Bibliographie du chapitre III

Arbeau N., Cook W. and Lister D. The early stages of deposition of magnetite particles onto alloy-800 heat exchange surfaces under subcooled boiling conditions. 2003 ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications (2004)

Basset M., McInerney J., Arbeau N., Lister D.H. (2000) The fouling of alloy-800 heat exchange surfaces by magnetite particles, *Canadian J. Chem. Engineer.* **78**, 40-52.

Beattie J.K., Djerdjev A.M. (2004) The pristine oil/water interface: surfactant-free hydroxide-charged emulsion, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3568-3571.

Lützenkirchen J., Preocanin T., Kallay N. (2008) A macroscopic water structure based model for describing charging phenomena at inert hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4946-4955.

Williamson R., Newson I., Bott T.R (1988) The deposition of haematite particles from flowing water, *Canadian J. Chem. Engineer.* **66**, 51-54.

Zimmermann R., Dukhin S., Werner C. (2001) Electrokinetic measurements reveal interfacial charge at polymer films caused by simple electrolyte ions, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8544-8549.

IV. Projet de recherche

Je m'attacherai dans les années à venir à conduire une recherche fondamentale dans la continuité des résultats présentés en première partie de ce rapport, en forte interaction avec des problématiques industrielles. Cet objectif est rendu possible par mon expérience de la R&D d'une entreprise comme EDF et par les collaborations engagées avec ses laboratoires. Par ailleurs, je chercherai à diversifier mes collaborations industrielles, des premiers contacts ayant été pris avec d'autres sociétés intéressées par les compétences de notre équipe.

Mon activité s'intégrera dans le pôle « procédés innovants » du LECIME. Elle portera plus précisément sur la réactivité des particules d'oxydes métalliques en suspension et des surfaces métalliques.

Durant les prochaines années, je prévois de continuer en parallèle mes travaux sur la sorption des espèces dissoutes et l'adhésion de particules d'oxydes métalliques, grâce aux concepts communs basés sur la charge de surface et les méthodes expérimentales développés précédemment. Ces thématiques ont un intérêt appliqué indéniable. L'objectif de ce projet est d'améliorer les capacités à prévoir le transfert d'éléments au sein d'un milieu présentant un écoulement turbulent à haute température. L'interdisciplinarité, la proximité de l'application en milieu industriel, et les défis techniques expérimentaux nécessiteront de nombreuses collaborations.

1. Prise en compte de la température lors de la sorption des ions aux interfaces solides/solutions

Une connaissance fine des mécanismes de sorption des espèces radioactives est indispensable pour évaluer la cinétique d'adsorption. Pour les oxydes métalliques, une partie importante des réactions d'adsorption relève de la complexation de surface. Les espèces formées sont caractérisées par une constante de complexation, obtenue avec un modèle incorporant la structure de l'interface solide/solution. D'autres possibilités existent, comme la diffusion dans le solide, la dissolution-précipitation, la réduction/oxydation. Des prévisions thermodynamiques peuvent être réalisées dans ces cas, mais sans rendre compte de l'aspect cinétique, plus empirique. De plus, peu de données thermodynamiques sont disponibles à haute température, diminuant l'intérêt de ce type de prédiction.

Dans cette thématique, des recherches sont nécessaires pour (1) caractériser les propriétés de surface des particules d'oxydes métalliques au delà de la température ambiante et (2) améliorer la spéciation des ions adsorbés de façon *in situ*.

a) Détermination des constantes acido-basiques

La connaissance de l'effet de la température sur les propriétés acido-basiques et de sorption des oxydes métalliques a un intérêt appliqué dans le cadre du stockage souterrain des déchets radioactifs (la température en champ proche devant atteindre 90°C (Ben Lagha et coll., 2007)), et du comportement des particules colloïdales de produits de corrosion dans les circuits de refroidissement (jusqu'à 320°C). D'un point de vue plus fondamental, des données en température sont nécessaires pour déterminer les constantes thermodynamiques de réaction, dont la précision augmente pour un domaine de température plus large.

La réactivité des oxydes métalliques à haute température a fait jusqu'à maintenant l'objet d'un nombre restreint d'études, du fait notamment des difficultés expérimentales de mesure. En effet, la réalisation de dosages acide-base reste un challenge technique à haute température, particulièrement à cause des difficultés de mesure du pH. Jusqu'à présent, la grande majorité des titrages dosage a eu lieu à température ambiante. Plus récemment, quelques titrages ont été réalisés jusqu'à 50°C (Morel et coll. 2006) ou 90°C (Almazan-Torres et coll. 2008). Quelquefois, à défaut de connaître la variation des

constantes acide-base en fonction de la température, des valeurs mesurées à 25°C ont été utilisées pour calculer des constantes de sorption à 150°C (Tertre et coll., 2006). Actuellement, seule une équipe américaine a publié des titrages à 250°C et 290°C de suspensions, respectivement de rutile (Machesky et coll., 1998) et de magnétite (Wesolovski et coll., 2000), avec une électrode à hydrogène.

A défaut de déterminer les constantes d'acidité de surface à haute température, nous avons précédemment évalué le point de charge nulle de ferrite de cobalt et de nickel jusqu'à 320°C par la méthode du titrage de masse. En s'appuyant sur ces résultats, nous avons l'ambition de développer des titrages acide-base dans une large gamme de température (25-300°C) ce qui permettra, par son étendue, d'accéder avec précision aux constantes thermodynamiques de protonation. Cette gamme de température couvrira le domaine des stockages de déchets radioactifs et celui des circuits des centrales nucléaires. Ce projet sera réalisé en collaboration avec le LMTG qui possède déjà une expertise dans la réalisation de montages à haute température, mais pour réaliser surtout des études de sorption.

Pour ce projet, un autoclave sera modifié pour y fixer une électrode de zircone commerciale (utilisée entre 200 et 300 °C) et un système d'ajout de tritrant. Il sera nécessaire d'optimiser de nombreux points, comme par exemple évaluer la précision de la mesure ou la cinétique de la réponse de l'électrode. Le premier solide étudié sera le ferrite de cobalt, car son PZC a été mesuré précédemment à 320°C. Des calculs thermodynamiques ont aussi montré une faible solubilité dans la zone de pH du dosage.

b) Spéciation des ions par spectroscopie ATR-IR

Pour déterminer la spéciation de surface, l'ATR-IR est une technique en plein développement. Après mes premières présentations et publications, dont une revue citée de nombreuses fois, cette nouvelle technique a séduit plusieurs laboratoires européens qui m'ont contacté pour réaliser des études ou les aider à la mettre en place.

Jusqu'à maintenant, j'ai mené ces travaux en collaboration, utilisant des appareils localisés dans d'autres laboratoires (LADIR-Thiais, puis LPCS-Paris). Cette méthode m'a conduit à réaliser les expériences sous forme de « campagnes », me focalisant sur l'aspect qualitatif. Néanmoins, exploiter au maximum les possibilités de cette technique nécessite l'acquisition et le traitement des résultats de façon plus quantitative. L'acquisition d'un instrument dédié est donc incontournable pour rester au niveau des autres équipes de recherche et valoriser l'expérience acquise au cours de ces dernières années. D'autre part, après les premières années qui ont vu une poignée de groupes de recherche publier les premiers spectres in situ d'ions adsorbés (sulfate en 1997 (Hug), arsenate en 2002 (Roddick-Lanzilotta et coll.), uranyl en 2008,…), une seconde étape débute, caractérisée par l'optimisation des différentes parties de la mesure (formation et caractérisation du dépôt (Wang et coll., 2006), suivi de la cinétique (Parikh et coll., 2008),…). Dans cette approche, je propose les développements expérimentaux suivants, en utilisant des systèmes solide/adsorbat adéquats : (1) la possibilité d'étudier l'effet de la température, et (2) l'application de la méthode de corrélation 2D.

L'effet de la température sur la réactivité de surface est actuellement dominée par le suivi de la quantité sorbée. Pour les ions adsorbés électrostatiquement, cet effet est corrélé avec le déplacement de l'IEP. Pour les ions formant des complexes de sphère interne, la température peut avoir un impact sur la constante d'acidité du complexe de surface, favorisant ou défavorisant sa protonation. L'autre possibilité est de favoriser une transition monodentate – bidentate, qui modifierait de façon importante l'affinité de la surface envers les ions dissous, et limiterait l'extrapolation des résultats obtenus à température ambiante. Une telle transition a été supposée lors de la sorption du sulfate sur la magnétite à partir de la mesure de la quantité adsorbée. Des dispositifs commerciaux permettent de réaliser des spectres ATR jusqu'à 300°C sont actuellement disponibles.

Dans les deux cas, les effets de la température sur les complexes de sphère interne nécessite une amélioration de l'interprétation des spectres. Les utilisateurs d'autres méthodes analytiques confrontés au même problème, notamment la RMN, ont recours a des techniques de corrélation depuis de nombreuses années. Pour la spectroscopie infrarouge, Noda (1989) a développé un protocole de corrélation 2D « généralisée » qui permet de synthétiser une série d'expériences pour lesquelles un

seul paramètre varie. Il peut s'agir du pH, de la force ionique, de la concentration, de la température,… La première utilisation de cette méthode avec l'ATR-IR pour la sorption d'acides carboxyliques sur la goethite date de 2007 (Noren et Persson). Des cartes de corrélation comme celles présentées ci-dessous (Fig. IV.1.1) illustrant l'acide acétique en solution permettent de mettre en évidence l'effet du pH, et peut constituer la première étape de la décomposition car elles donnent avec précision les positions des bandes et leurs interactions. La carte 2D synchrone de l'acide acétique permet d'obtenir les informations suivantes :

- les pics présents sur la diagonale indiquent que ces vibrations sont perturbées par le paramètre variable (ici le pH),
- Les pics en dehors de la diagonale peuvent être corrélés (positifs) ou anti-corrélés (négatifs) : ainsi l'intensité des pics B et C augmentent simultanément avec l'augmentation du pH, alors que les intensités des pics A et C évoluent de façon opposée.

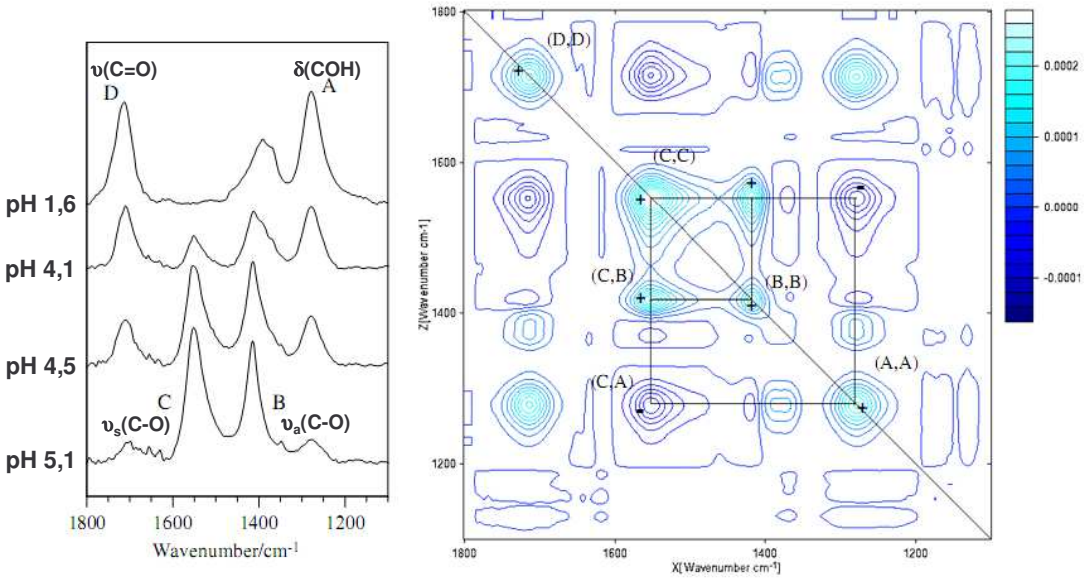


Fig. IV.1.1. Illustration de la corrélation 2D-ATR : déprotonation de l'acide acétique, spectres et carte 2D synchrone (Noren et Persson, 2007).

De la même façon, une carte 2D asynchrone peut être tracée. Elle permet d'avoir des informations sur les différences de cinétique de la réponse après la perturbation du système (Noda, 1989). C'est un moyen supplémentaire pour aider à la décomposition de spectres comportant des pics superposés, ou pour mettre en évidence des évolutions spectrales comme un élargissement ou un décalage d'une bande. Un système comme l'acide acétique en solution est trop simple pour être illustratif et cette possibilité n'est pas détaillée ici.

La corrélation 2D est donc une technique avancée de traitement et d'interprétation des spectres. Elle apporterait une aide précieuse pour décomposer les spectres, mais permet aussi d'exalter les pics les plus faibles.

2. Adhésion de particules d'oxydes métalliques

Dans le domaine de l'adhésion, mes travaux se poursuivront selon deux orientations : le développement de méthodes permettant de caractériser l'adhésion de particules à haute température et la prise en compte de l'hydrodynamique dans la modélisation de l'adhésion. Les développement expérimentaux à haute température seront basés sur la spectroscopie de réflexion diffuse détaillée dans le paragraphe III.2.b. L'hydrodynamique a pour l'instant été abordée de façon qualitative ou empirique dans nos travaux où je me suis plus focalisé sur l'aspect de la réactivité chimique. Néanmoins, j'ai comme projet, soutenu par les moyens scientifiques et financiers d'EDF, de participer au développement d'un code de calcul incorporant la chimie et la mécanique des fluides permettant de simuler et prévoir l'adhésion des particules en flux turbulent. La première partie de ce projet était d'acquérir des données expérimentales dans des conditions contrôlées comme base d'une modélisation couplant hydrodynamique et chimie. Des résultats ont été obtenus sur l'effet du pH et du débit (cf. paragraphe III.2.a.), et de futures expériences concerneront l'effet de la rugosité. La seconde partie consistera à élaborer un code de calcul permettant de reproduire ces observations, et être par la suite utilisé dans un objectif de prédiction.

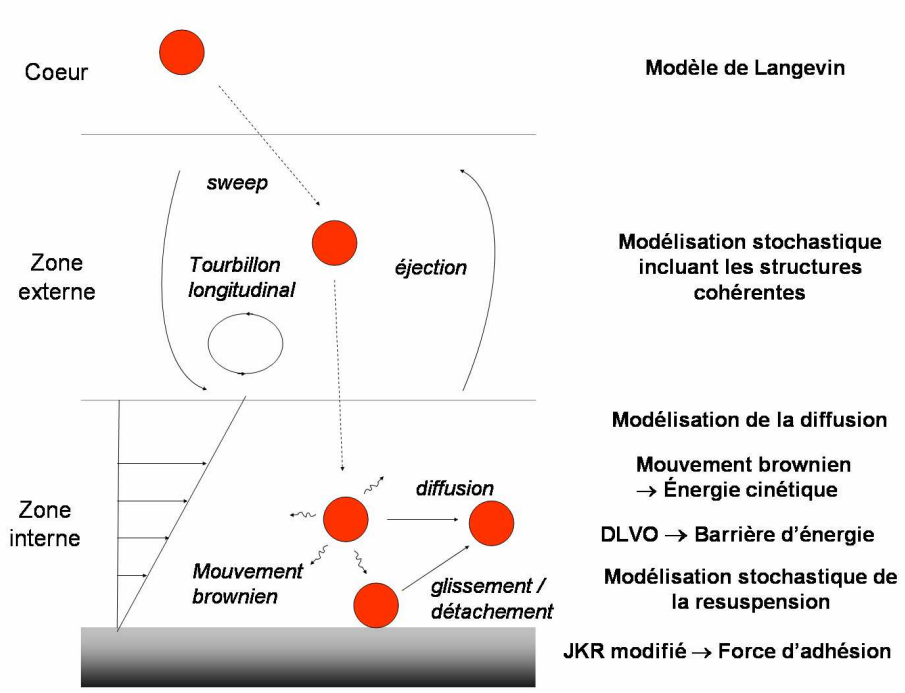


Fig. IV.2.1. Phénomènes de transport et de déposition et étapes de modélisation

Les phénomènes de transport en régime turbulents sont complexes. La figure IV.2.1 illustre le trajet d'une particule du cœur de l'écoulement à la paroi où elle peut se déposer, et les étapes de modélisation envisagées. D'un point de vue hydrodynamique, trois zones peuvent être distinguées : (1) le cœur ou un modèle reposant sur la force de traînée est utilisé, (2) la zone externe en proche paroi caractérisée par la présence de structures cohérentes, et (3) la zone interne où les particules subissent un processus de diffusion hydrodynamique ainsi que le mouvement brownien. Au voisinage immédiat de la paroi, la vitesse du fluide est considérée comme nulle, et seul le mouvement brownien assure à la particule une énergie cinétique.

Dans le cas de conditions chimiques ou les interactions électrostatiques entre particule et paroi sont attractives ou faiblement répulsives (inférieures à l'intensité des forces de Van der Waals), la particule se trouve alors attachée à la surface lorsqu'elle entre en contact. Dans le cas d'interactions électrostatiques répulsives plus intenses, une barrière d'énergie est alors calculée par la théorie DLVO. Pour que la particule entre en contact avec la paroi, son énergie cinétique doit être supérieure à cette barrière. Dans le cas contraire, la particule repart en direction du cœur de l'écoulement. Enfin, les particules déposées subissent une force de traînée qui peut les conduire à se détacher et repartir dans l'écoulement. Ce phénomène est décomposé en plusieurs étapes de mise en rotation de la particule, de glissement et d'éjection. La force d'adhésion (théorie JKR) s'oppose à ce processus, et l'énergie de la particule doit être suffisante pour vaincre celle de l'adhésion.

A partir des courbes décrivant l'effet du pH et du débit sur la vitesse de déposition des particules (Fig. III.2.3), l'objectif est de développer un code de calcul aboutissant aux mêmes résultats. Le paramètre « pH » permet de faire varier directement les interactions électrostatiques, des conditions chimiquement favorables à l'adhésion, à celles défavorables. Quand il n'y a pas de barrière d'énergie (pH inférieur à 6,5), calculer la quantité de particules déposées en fonction du temps se réduit à une modélisation du transport. En effet, dans ces conditions toute particule entrant en contact avec la paroi s'y dépose, et le détachement est négligeable, donc la partie « chimie » n'a pas d'incidence. Au contraire, lorsqu'une barrière d'énergie est présente, les paramètres physico-chimiques entrent en compte dans le calcul de sa hauteur, ainsi que dans celui de la force d'adhésion.

Dans cette modélisation, plusieurs points nécessitent des recherches. Sur la partie hydrodynamique, la prise en compte des structures cohérentes fait encore l'objet de développement, même si l'équipe d'EDF partenaire du projet a fait récemment des avancées importantes. La présence de ces structures a un impact direct sur le flux de particules du cœur vers la zone interne : la négliger conduit à sa surestimation (Guingo et Minier, 2008). Le processus exact de réentraînement des particules déposées reste aussi à définir. La particule n'est pas simplement arrachée par le flux, ce qui nécessiterait une force très supérieure à la force d'adhésion, mais des processus de rotation et/ou de glissement sont généralement envisagés avant le réentraînement dans la zone interne. Les interactions physico-chimiques et leur modélisation sont une autre partie, donc je m'occuperai plus particulièrement, indispensable pour arriver à comprendre et prévoir ces phénomènes de déposition. Les points à approfondir concernent principalement l'adhésion en conditions chimiques défavorables (en présence de répulsion électrostatique). En effet, pour des conditions chimiques favorables, le problème se résume à une simulation hydrodynamique du transport. Au contraire, en conditions chimiques défavorables, la hauteur de la barrière d'énergie a un impact sur la fraction de collisions particule-paroi efficaces. Il convient donc d'essayer d'obtenir sa valeur avec la meilleure précision possible, et donc de réduire les incertitudes, actuellement élevées, sur les termes attractif (constante d'Hamaker) et répulsif (terme électrostatique). De même, le réentraînement en conditions chimiques défavorables a pour l'instant fait l'objet de peu d'études (Sharma et coll., 1992), puisque la théorie couramment employée (JKR) ne tient pas compte du potentiel des surfaces. Sa modification apparaît incontournable pour reproduire les phénomènes observés expérimentalement.

3. Bibliographie du chapitre IV

Almazan-Torres M. G., Drot R., Mercier-Bion F., Catalette H., Den Auwer C., Simoni E. (2008) Surface complexation modeling of uranium (VI) sorbed on zirconium oxophosphate versus temperature : thermodynamic and structural approaches, *J. Interface Colloid Sci.* **323**, 42-51.

Ben Lagha S., Crusset D., Mabille I., Tran M., Bernard M.C., Sutter E. (2007) Corrosion of iron: A study for radioactive waste canisters, *J. Nucl. Mater.* **362**, 485-492.

Guingo M., Minier J.P. (2008) A new model for the simulation of particle resuspension by turbulent flows based on a stochastic description of wall roughness and adhesion forces, *J. Aerosol Sci.* **39**, 957-973.

Hug S.H. (1997) In situ Fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* **188**, 415-422.

Machesky M. L., Wesolowski D. J., Palmer D. A., Ichiro-Hayashi K. (1998) Potentiometric titrations of rutile suspensions to 250°C, *J. Colloid Interface Sci.* **200**, 298-309.

Morel J. P., Marmier N., Hurel C., Morel-Desrosiers N. (2006) Effect of temperature on the acid-base properties of the alumina surface: microcalorimetry and acid-base titrations, *J. Interface Colloid Sci.* **298**, 773-779.

Noda I. (1989) Two-Dimensional Infrared Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8116-8118.

Noren K., Persson P. (2007) Adsorption of monocarboxylates at the water/goethite interface: The importance of hydrogen bonding, *Geochim.Cosmochim.Acta* **71**, 5717–5730.

Parikh S.J., Lafferty B.J., Sparks D.L. (2008) An ATR-FTIR spectroscopic approach for measuring rapid kinetics at the mineral/water interface, *J. Colloid Interface Sci.* **320**, 177-185.

Roddick-Lanzilotta A.J., McQuillan A.J., Craw D. (2002) Infrared spectroscopic characterisation of arsenate (V) ion adsorption from mine waters, Macraes mine, New Zealand, *Appl. Geochem.* **17**, 445-454.

Sharma M.M., Chamoun H., Sita Rama Sarma D.S.H. (1992) Factors Controlling the Hydrodynamic Detachment of Particles from Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* **149,** 121-134.

Tertre E., Berger G., Simoni E., Castet S., Giffaut E., Loubet M., Catalette H. (2006), Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling, *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4563-4578.

Wang Z., Grahn M., Larsson M.L., Holmgren A., Sterte J., Hedlund J. (2006) Zeolite coated ATR crystal probes, *Sensors Actuators B* **115**, 685-690.

Wesolowski D. J., Machesky M. L.,. Palmer D. A, Anovitz L.M. (2000), Magnetite surface charge to 290°C from in situ pH titrations, *Chem. Geol.* **167**, 193-229.

CV détaillé

Grégory Lefèvre

Chargé de Recherches 1ère classe
Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie
UMR 7575 - CNRS – Chimie ParisTech

35 ans, nationalité française, marié, 2 enfants

Diplômes

Doctorat en Chimie Physique et Analytique de l'Université de Nancy I (Sept. 1999). *Etude des mécanismes de sorption de l'iode aux interfaces solides-solution ; application à l'environnement*.

DEA de Chimie et Physico-Chimie Moléculaires, Université de Nancy I (juin 1996)

Magistère de Génie moléculaire, Matériaux, Procédés, Université de Nancy I (juin 1996)

Stages pré et post-doctoraux

Juil. 1994 : Stage d'initiation à la recherche au Laboratoire de Cinétique Chimique (Nancy I) - Étude de l'oxydation des linoléates par l'oxygène.

Mai- juil. 1995 : Stage au Laboratoire Principal de COGEMA Pierrelatte. Mise au point du dosage par spectrométrie infrarouge de fréons dans l'UF_6.

Sept. 1995 – juil. 1996 : Stage au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement (CNRS / Nancy I) sur l'étude de l'adsorption d'iode en solution sur la silice par spectroscopie de photoélectrons.

Sept. 1996 – sept. 1999 : Thèse au LCPE (CNRS / Nancy I) sur l'étude des mécanismes de sorption de l'iode aux interfaces solides-solution et son application à l'environnement.

Oct. 1999 – juil. 2000 : Scientifique du contingent dans l'armée de l'air, affecté à l'ONERA (Palaiseau). Dépôt sol-gel d'un catalyseur pour le craquage du kérosène supercritique.

Mars – déc. 2004 : Mis à disposition auprès d'EDF R&D, département Matériaux et Mécanique des Composants (Site des Renardières, Moret/Loing) – Étude du rôle des particules colloïdales dans les circuits de refroidissement des réacteurs à eau pressurisée.

Production scientifique

Articles avec comité de lecture

[1] G. Lefèvre, A. Walcarius et J. Bessière, Voltammetric investigation of iodide sorption on cuprite dispersed into a carbon paste electrode, *Electrochimica acta* **44**, 1817 (1999)

[2] G. Lefèvre, M. Alnot , J.J. Ehrhardt et J. Bessière, Uptake of iodide by a mixture of metallic copper and cupric compounds, *Environmental Science and Technology* **33**, 1732 (1999)

[3] G. Lefèvre, J. Bessière et A. Walcarius, Cuprite-modified electrode for the detection of iodide species, *Sensors and Actuators B* **59**, 113 (1999)

[4] J.-P. Rapin, A. Walcarius, G. Lefèvre et M. François, Double layered hydroxide $3CaO.Al_2O_3.CaI_2.10H_2O$, *Acta Cryst. C* **55**, 1957 (1999)

[5] G. Lefèvre G., A. Walcarius, J.J. Ehrhardt et J. Bessière, Sorption of iodide on cuprite Cu_2O, *Langmuir* **16**, 4519 (2000)

[6] A. Walcarius, G. Lefèvre, J.-P.Rapin, G. Renaudin G. et M. François, Voltammetric detection of iodide after accumulation by Friedel's salt, *Electroanalysis* **13**, 313 (2001)

[7] G. Lefèvre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain et M. Fédoroff, Hydration of γ-alumina in water and its effects on surface reactivity, *Langmuir* **18**, 7530 (2002)

[8] G. Lefèvre et M. Fédoroff, Synthesis of bayerite (β-$Al(OH)_3$) micro-rods by neutralization of aluminate ions at constant pH, *Materials Lett.* **56**, 978 (2002)

[9] B. Prélot, F. Villiéras, M. Pelletier, G. Gérard, F. Gaboriaud, J.-J. Ehrhardt, J. Perrone, M. Fedoroff, J. Jeanjean, G. Lefèvre, L. Mazerolles, J.-L. Pastol, J.-C. Rouchaud et C. Lindecker, Morphology and Surface Heterogeneities in Synthetic Goethites, *J. Coll. Interface Sci.* **261**, 244 (2003)

[10] M. Duc, G. Lefèvre, M. Fédoroff, J. Jeanjean, J. C. Rouchaud, F. Monteil-Rivera, J. Dumonceau et S. Milonjić, Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions, *J. Environmental Radioactivity* **70**, 61 (2003)

[11] G. Lefèvre, J. Bessière, J.-J. Ehrhardt et A. Walcarius, Immobilization of iodide on copper(I) sulfide minerals, *J. Environmental Radioactivity* **70**, 78 (2003)

[12] G. Lefèvre, V. Pichot et M. Fédoroff, Controlling particle morphology during growth of bayerite in aluminate solutions, *Chem. Mater*. **15**, 2584 (2003)

[13] G. Lefèvre, M. Duc et M. Fédoroff, Effect of solubility on the determination of the protonable surface site density of oxyhydroxides, *J. Coll. Interface Sci*. **269**, 274 (2004)

[14] G. Lefèvre, In Situ Fourrier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides, *Adv. Colloid Interface Sci.* **107**, 109 (2004)

[15] M. Fédoroff, G. Lefèvre, M. Duc, S. Milonjic et C. Neskovic, Sorption mechanisms and sorption models, *Materials Science Forum* **453-454**, 305 (2004)

[16] G. Lefèvre, S. Noinville et M. Fédoroff, Study of uranyl sorption onto hematite by in situ attenuated total reflection - infrared spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci*. **296**, 608 (2006)

[17] G. Lefèvre, A. Hamza, M. Fédoroff, F. Carrette et H. Cordier, A turbidimetric method to measure isoelectric points and particles deposition onto massive substrates, *Colloids Surf. A*. **280**, 32 (2006)

[18] M. Duc, G. Lefèvre et M. Fédoroff, Sorption of selenite ions on hematite, *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 556 (2006)

[19] G. Lefèvre et M. Fédoroff, Sorption of sulfate ions onto hematite studied by attenuated total reflection – infrared spectroscopy: kinetics and competition with other ions, *Phys. Chem. Earth A/B/C* **31**, 499 (2006)

[20] M. Duc, F. Adekola, G. Lefèvre et M. Fédoroff, Influence of kinetics on the determination of the surface reactivity of oxide suspensions by acid-base titration, *J. Colloid Interface Sci*. **303**, 49 (2006)

[21] M. Barale, C. Mansour, G. Lefèvre, F. Carrette, H. Catalette, E.M. Pavageau, M. Fédoroff et G. Cote, Purity of colloidal magnetite particles used as a model corrosion product, *Corrosion* **63**, 744 (2007)

[22] G. Lefèvre, M. Fédoroff, Lj. Čerović, Particles adhesion onto massive substrates: experimental measurement and deposition processes, *Surf. Engineer.* **24**, 272-275 (2008)

[23] G. Lefèvre, J. Kneppers, M. Fédoroff, Sorption of uranyl ions on titanium oxide studied by ATR-IR spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* **327**, 15-20 (2008)

[24] M. Barale, G. Lefèvre, F. Carrette, H. Catalette, M. Fédoroff, G. Cote, Effect of the adsorption of lithium and borate species on the zeta potential of particles of cobalt ferrite, nickel ferrite and magnetite, *J. Colloid Interface Sci.* **328**, 34-40 (2008)

[25] M. Barale, C. Mansour, F. Carrette, E. M. Pavageau, H. Catalette, G. Lefèvre, M. Fédoroff, G. Cote, Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR from 5 to 320°C, *J. Nucl. Mater.* **381**, 302-308 (2008)

[26] L. Čerović, G. Lefèvre, A. Jaubertie, M. Fédoroff, S. Milonjić, Deposition of hematite particles on polypropylene pipe walls in dynamic conditions, *J. Colloid Interface Sci.* **330**, 284–291 (2009)

[27] C. Mansour, G. Lefèvre, E.M. Pavageau, H. Catalette, M. Fédoroff, S. Zanna, Sorption of sulfate ions onto magnetite, *J. Colloid Interface Sci.* **331**, 77-82 (2009)

[28] L. Čerović, A. Jaubertie, M. Fédoroff, G. Lefèvre, Deposition of hematite from flowing suspensions onto aluminum pipe wall, *Materials and Manufacturing Processes* **24**, 1090-1095 (2009)

[29] G. Lefèvre, Lj. Čerović, S. Milonjić, M. Fédoroff, J. Finne, A. Jaubertie, Determination of isoelectric points of metals and metallic alloys by adhesion of latex particles, *J. Colloid Interface Sci.* **337**, 449-455 (2009)

[30] O. Dégardin, M. Benfarah, G. Lefèvre, UV-Vis reflection spectroscopy as a tool to measure low surface coverage of metal substrates by metallic oxides particles, *Colloids and Surfaces A* **345**, 219-223 (2009)

Chapitre de livre

G. Lefèvre, M. Duc et M. Fédoroff
« Accuracy in the determination of acid-base properties of metal oxides surfaces », in Surface Complexation Modelling, J. Lützenkirchen (ed.), Elsevier (2006), pp35-66

Congrès et ateliers internationaux

Lefèvre G., Walcarius A., Ehrhardt J.J. et Bessière J., Trapping of iodide from radioactive wastes by Cu_2O : uptake mechanisms and limits of the process, International Conference on Waste Stabilization and Environment 1999, Lyon 13-16 avril 1999 (poster)

Walcarius A., Lefèvre G., Rapin J.-P., Renaudin G. et François M., Voltammetric determination of iodide at carbon paste modified with Friedel's salt, Modern Electroanalytical Methods, Sec (république tchèque) 19-23 septembre 1999 (poster)

Fedoroff M., Duc M., Jeanjean J., Lefèvre G. et Rouchaud J.C., Modelling of the sorption of inorganic ions on natural minerals, SETAC Europe 11th Annual Meeting, Madrid 6-10 mai 2001 (poster)

M. Duc, G. Lefèvre, J. Jeanjean, M. Fédoroff, F. Monteil-Rivera, J. Dumonceau, S. Milonjic, Sorption of selenium on iron oxide and apatite. Comparison of fixation mechanisms, International Workshop ANDRA-IUR, Mobility in Biosphere of Iodine, Technetium, Selenium and Uranium, Nancy, 3-5 avril 2002 (communication orale)

M. Fédoroff, G. Lefèvre, M. Duc, S. Milonjić et C. Neskovic, Sorption mechanisms and sorption models, 5th Yugoslav Materials Research Society Conference YUCOMAT 2003, Herceg Novi (Serbie et Montenegro), 15-19 Septembre 2003, (conférence invitée)

G. Lefèvre, S. Noinville et M. Fédoroff, Use of Attenuated Total Reflection – Infrared spectroscopy for in situ study of inorganic ions adsorption on metal oxy-hydroxides, 4th Karlsruher Geochemical Workshop SOPRO 2004, Karlsruhe (Allemagne), 25-26 mars 2004 (communication orale)

M. Duc, G. Lefèvre et M. Fédoroff, Error causes in the determination of the acid-base reactivity of oxy-hydroxides, 4th Karlsruher Geochemical Workshop SOPRO 2004, Karlsruhe (Allemagne), 25-26 mars 2004 (poster)

M. Fédoroff, G. Lefèvre, M. Duc, S. Milonjic et C. Neskovic, Sorption mechanisms and sorption models, 4th Karlsruher Geochemical Workshop SOPRO 2004, Karlsruhe (Allemagne), 25-26 mars 2004 (communication orale)

E. Moleiro, M. Barale, F. Carette, J.M. Boursier, G. Lefèvre, L. Guinard, Characterization of colloids in PWRs for application to the phenomena of activity transfer within the reactor coolant system, Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems International Conference, San Francisco (Etats-Unis), 11-14 octobre 2004 (poster)

G. Lefèvre et M. Fédoroff, Use of attenuated total reflection – infrared spectroscopy for the determination of the structure of sorbed species on metal oxides, 10th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Avignon, 18-23 septembre 2005 (communication orale)

M. Fédoroff et G. Lefèvre, Recent progress in sorption mechanisms and models, 10th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Avignon, 18-23 septembre 2005 (poster)

M. Fédoroff et G. Lefèvre, Sorption mechanisms and models. Their influence on transport calculation, Uranium Mining and Hydrogeology IV, Freiberg (Allemagne), 11-16 septembre 2005 (communication orale)

C. Mansour, L. Legras, H. Catalette, G. Lefèvre, M. Fédoroff , E.-M. Pavageau, Behavior of sulfur species in steam generator conditions of - Towards an update of the secondary side corrosion cracking model based on laboratory tests in sulfate environments, 13th international conference on environmental degradation in nuclear power systems, Whistler (Canada), 19-23 août 2007 (communication orale)

M. Fédoroff, G. Lefèvre, Tools for predicting adhesion of colloidal particles, sorption and migration of radionuclides, Migration 2007, 11th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Munich (Allemagne), 26- 31 Août 2007 (communication orale)

C. Mansour, M. Fedoroff, G. Lefèvre, G. Cote, G. Berger, E.-M. Pavageau, H. Catalette, Effect of temperature and reducing conditions on the sorption of sulfur species on magnetite, ECASIA 2007, 12th European conference on applications of surface and interface analysis, Bruxelles (Belgique), 9-14 sept. 2007 (communication orale)

G. Lefèvre, Lj. Čerović, M. Fédoroff, Surface reactivity of metal oxides: sorption and adhesion processes, YUCOMAT 2007, 9th Yugoslav Materials Research Society Conference, Herceg-Novi (Monténégro), 10-14 sept. 2007 (conférence invitée)

G. Lefèvre, M. Fédoroff, ATR – IR as a tool for in situ study of inorganic ions adsorption on metal oxy-hydroxides, Workshop on Surface Reactions and EIL Experiments and Models – Towards a Common Basis, Opatija (Croatie), 8-13 oct. 2007 (communication orale invitée)

Lj. Čerović, G. Lefèvre, M. Fédoroff, A. Jaubertie, Deposition of hematite from flowing suspension onto aluminum wall, YUCOMAT 2008, 10th Yugoslav Materials Research Society Conference, Herceg-Novi (Monténégro), 8-12 sept. 2008 (poster)

J. Lützenkirchen, T. Rabung, N. Huittinen, T. Kupcik, H. Geckeis, T. Preocanin, G. Lefevre, M. Fedoroff, F. Adeloka, M. Azad, B. Schäfer, H. Nirschl, J. Rosenqvist, S. Sjöberg, Surface charge of gibbsite samples – 2 Questions and possible answers, 8th Keele Meeting on Aluminium, Třešť (République Tchèque), 21-25 février 2009 (poster)

O. Dégardin, G. Lefèvre, M. Fédoroff, E. Moleiro, A. Jaubertie, Studies on the deposition of metallic oxides particles (magnetite) by light reflection- Application to cooling circuits of Pressurized Water Reactors, Heat Exchanger Fouling and Cleaning – 2009, Schladming (Autriche), 14-19 juin 2009 (communication orale)

G. Lefèvre, Influence of surface charge on deposition of particles – potentials and limits in fouling prediction, Heat Exchanger Fouling and Cleaning – 2009, 14-19 juin 2009, Schladming (Autriche), 14-19 juin 2009 (communication orale)

G. Lefèvre and A. Jolivet, Calculation of Hamaker constants (A1w3) applied to the deposition of metallic oxide particles at high temperature, Heat Exchanger Fouling and Cleaning – 2009, Schladming (Autriche), 14-19 juin 2009 (poster) – *Prix du meilleur poster*

M. Fédoroff, G. Lefèvre, L. Cerovic, S. Milonjic, Study and prediction of mobility of colloids and radionuclides, Goldschmidt 2009, Davos (Suisse), 21-26 juin 2009 (poster)

J. Lützenkirchen, T. Rabung, T. Kupcik, D. Schild, A. Filby, M. Plaschke, H. Geckeis, R. Zimmermann, D. Küttner, C. Werner, T. Preocanin, G. Lefèvre, M. Fédoroff, Interfacial behaviour of sapphire basal planes – Effect of adding Al-polymers and relation to the gibbsite basal plane, The Seventh International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids - ISSHAC-7, Kazimierz Dolny (Pologne), 5-11 Juillet 2009 (poster)

G. Lefèvre, Adsorption of ions onto metallic oxides studied by 2D correlation ATR-IR spectroscopy, 5th International Symposium on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy - 2DCOS-2009, Wroclaw (Pologne), 5-7 août 2009 (poster)

Congrès et ateliers nationaux

Lefèvre G., Walcarius A., Ehrhardt J.J. et Bessière J., Mise en oeuvre d'électrodes modifiées pour l'étude de l'adsorption d'espèces électroactives sur des matériaux non conducteurs - Application au système I^-/Cu_2O, Colloque sur les techniques instrumentales d'analyses et de caractérisations physiques et physico-chimiques des matériaux, Metz 11 décembre 1997 (poster)

Lefèvre G., Walcarius A. et Bessière J., Utilisation d'électrodes modifiées par Cu_2O pour la détection voltampérométrique de l'iodure, Colloque sur les matériaux pour les capteurs de pollution de l'environnement : nouvelles perspectives POLCAP98, Grenoble 7-9 décembre 1998 (communication orale et poster)

Lefèvre G., Ehrhardt J.-J., Bessière J. et Giffaut E., Mécanisme de fixation de l'iode sur les espèces minérales, recherche de solutions de piégeage, Journée ANDRA des Doctorants, Paris 24 juin 1999 (communication orale)

Lefèvre G., Duc. M., Fédoroff M. et Barthès M.G., Acido-basicité : des poudres aux surfaces planes, Réunion du GdR CAMMO, Grenoble janvier 2001 (communication orale)

M. Duc, G. Lefèvre, J. Jeanjean, J.C. Rouchaud, J.L. Pastol et M. Fedoroff, Influence de l'évolution du solide et de la cinétique de transfert sur les titrages acide-base, Journées GdR PRACTIS 2000, Villeneuve-lès-Avignon 22-23 février 2001 (poster)

M. Duc, G. Lefèvre, M. Fédoroff, J. C. Rouchaud, J. L. Pastol, Acido-basicité et propriétés de sorption des oxydes de fer (goethite et hématite), Journées GdR PRACTIS 2001, Villeneuve-lès-Avignon 7-8 février 2002 (poster)

Lefèvre G., Duc M., Fédoroff M., Lepeut P. et Caplain R., Evolution de la réactivité de surface de l'alumine γ en suspension : rôle et cinétique de la formation de bayerite (β-$Al(OH)_3$), Journées GdR PRACTIS 2001, Villeneuve-lès-Avignon 7-8 février 2002 (poster)

G. Lefèvre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain, M. Fédoroff, Evolution de la surface des oxydes métalliques en suspension : implications sur le choix des solides modèles lors des études de réactivité de surface, Colloque "Gestion à long terme des déchets nucléaires", Saclay 13-15 mars 2002 (poster)

G. Lefèvre, M. Duc, V. Pichot, M. Fédoroff, Effet de la température sur la stabilité des interfaces oxy-hydroxydes métalliques / eau, Atelier GdR PRACTIS "Interfaces et température", Nancy, 16 mai 2002 (communication orale)

M. Fédoroff, G. Lefèvre et M. Duc, Comparaison des modèles thermodynamiques appliqués aux interfaces oxyde métallique-solution aqueuse, Atelier GdR PRACTIS "Thermodynamique : solutions et interfaces", Villeneuve-lès-Avignon, 29 mai 2002 (communication orale)

G. Lefèvre, M. Duc, M. Fédoroff, Stabilité des suspensions aqueuses d'oxy-hydroxydes : calculs thermodynamiques et résultats expérimentaux, Atelier GdR PRACTIS "Thermodynamique : solutions et interfaces", Villeneuve-lès-Avignon, 29 mai 2002 (communication orale)

M. Fedoroff, M. Duc, G. Lefèvre, J. Jeanjean, J. C. Rouchaud, S. Milonjic, Comparaison des propriétés de sorption des apatites et des oxyhydroxydes, 8ème Journées Nationales de Radiochimie, Nice, 23-25 septembre 2002 (communication orale)

G. Lefèvre, M. Duc, M. Fedoroff, J. C. Rouchaud , Influence des caractéristiques du solide sur les propriétés acido-basiques des oxy-hydroxydes et sur leur modélisation, 8ème Journées Nationales de Radiochimie, Nice, 23-25 septembre 2002 (poster)

M. Duc, G. Lefèvre et M. Fédoroff , Influence du protocole de titration d'oxy-hydroxydes métalliques divisés sur la détermination de leurs caractéristiques acido-basiques, Journées GdR PRACTIS 2002, Villeneuve-lès-Avignon 20-21 février 2003 (poster)

M. Duc, G. Lefèvre et M. Fédoroff, Propriétés de sorption des oxy-hydroxydes de fer : fixation du sélénium sur goethite et hématite, Journées GdR PRACTIS 2002, Villeneuve-lès-Avignon 20-21 février 2003 (poster)

M. Fedoroff, G. Lefèvre, M. Duc, S. Milonjic, Mécanismes et modèles de sorption, 9ème Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, Bordeaux, 27-28 septembre 2004 (communication orale)

G. Lefèvre, S. Noinville, M. Fedoroff, Utilisation de la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée pour la caractérisation d'ions minéraux sorbés sur des oxy-hydroxydes métalliques, 9ème Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, Bordeaux, 27-28 septembre 2004 (poster)

G. Lefèvre, S. Noinville et M. Fédoroff, Utilisation de la spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée pour la spéciation des espèces minérales sorbées sur les oxy-hydroxydes métalliques, Réunion du GT32 de la CETAMA, Saclay, 21 octobre 2004 (conférence invitée)

G. Lefèvre, S. Noinville et M. Fédoroff, Utilisation de la spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (IR-ATR) pour la caractérisation des ions uranyle sorbées sur l'hématite, Journées GdR PRACTIS 2004, Avignon 10-11 mars 2005 (poster)

M. Fédoroff et G. Lefèvre, Sorption aux interfaces solide-liquide. Progrès récents dans la connaissance des mécanismes et dans la modélisation, Journées GdR PRACTIS 2004, Avignon 10-11 mars 2005 (poster)

M. Fédoroff, G. Cote, G. Lefèvre et M. Barale, Zétamétrie de suspensions de particules en solution aqueuse, Journées GdR PRACTIS 2004, Avignon 10-11 mars 2005 (communication orale)

G. Lefèvre, M. Fédoroff, G. Cote, F. Carrette, E.-M. Pavageau et H. Catalette, Reactivity and equilibria at solid-solution interfaces, Journée Thermodynamique et stabilité des alliages, Moret/Loing 5 avril 2005 (communication orale)

G. Lefèvre, Apport de la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée à la spéciation d'ions minéraux sorbés sur l'hématite, Atelier GdR PARIS «Sorption aux Interfaces Solide-Solution», Moret/Loing, 20 mai 2005 (communication orale)

M. Fédoroff et G. Lefèvre, Calcul des incertitudes sur la charge de surface d'un solide à partir d'un titrage acide-base, Journées GdR PRACTIS 2005, Avignon 16-17 mars 2006 (poster)

F. Adekola, M. Fédoroff et G. Lefèvre, Approche multitechnique de l'acido-basicité de la gibbsite, Journées GdR PRACTIS 2005, Avignon 16-17 mars 2006 (poster)

C. Mansour, M. Fédoroff, G. Lefèvre, E.-M. Pavageau, H. Catalette et J.-C. Rouchaud, Propriétés acide-base de la magnétite et réactivité vis à vis des ions sulfates, Journées GdR PRACTIS 2005, Avignon 16-17 mars 2006 (poster)

M. Barale, F. Carrette, H. Catalette, G. Cote, M. Fédoroff et G. Lefèvre, Acid-base properties of $CoFe_2O_4$: complexant and temperature effect, Journées GdR PRACTIS 2005, Avignon 16-17 mars 2006 (poster)

C. Mansour, M. Fédoroff, G. Lefèvre, G. Cote, E. M. Pavageau, H. Catalette, Spéciation des espèces soufrées dans les circuits secondaires des centrales REP et interaction avec la magnétite, 10ème Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, Avignon, 7-8 septembre 2006 (poster)

M. Fédoroff et G. Lefèvre, Caractérisation des propriétés acide-base des oxydes en solution aqueuse - Comparaison des méthodes et causes d'erreur, 10ème Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, Avignon, 7-8 septembre 2006 (communication orale)

G. Lefèvre, J. Kneppers, M. Fédoroff, G. Cote, P. Dubot, H. Catalette, Développement de nouvelles approches par spectroscopies optiques pour l'analyse des interfaces solides/solution, Journées GdR PRACTIS 2006, Avignon, 13-14 mars 2007 (poster)

C. Mansour, M. Fedoroff, G. Lefèvre, G. Cote, G. Berger, E.-M. Pavageau, H. Catalette, Sorption des epèces soufrées sur la magnétite- Effet de la température, Journées GdR PRACTIS 2006, Avignon, 13-14 mars 2007 (poster)

G. Lefèvre, Lj. Cerovic, O. Dégardin, J.-C. Rouchaud, M. Fédoroff, A. Jaubertie et H. Catalette, Les processus de sorption et d'adhésion dans le transport des radioéléments, Journées GdR PRACTIS 2007, Avignon, 7-8 février 2008 (poster)

M. Fédoroff et G. Lefèvre, La sorption aux interfaces solide-liquide. Bilan et perspectives, Journées GdR PRACTIS 2007, Avignon, 7-8 février 2008 (communication orale invitée)

G. Lefèvre, Spectroscopies infrarouges en réflexion appliquées à la sorption, Atelier GdR PARIS «Méthodes spectroscopiques aux interfaces solide-liquide», Paris, 4 avril 2008 (communication orale)

G. Lefèvre, M. Fédoroff, L. Cerovic, Prévision de l'adhésion d'oxydes métalliques colloidaux en solution aqueuse circulante, Atelier GdR PARIS «Colloïdes», Paris, 25 juin 2008 (communication orale)

M. Fédoroff, G. Lefèvre, L. Cerovic, H. Catalette, J. Finne, C. Mansour, S. Leclercq, E. M. Pavageau, A. Jaubertie, A. Douce, O. Dégardin, A. Jolivet, M. Barale, B. Hinterlang, S. Delaunay, Charge de surface, sorption d'ions et adhésion de particules en suspension aqueuse, 11èmes Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, Strasbourg, septembre 2008 (communication orale)

S. Delaunay, H. Catalette, G. Cote, M. Fédoroff, G. Lefèvre, E.M. Pavageau, C. Mansour, G. Berger, Réactivité et transport des particules d'oxydes métalliques en condition réuctrices dans le circuit

secondaire des centrales nucléaires à eau sous pression, Journées GdR PRACTIS 2008, Avignon, 12-13 mars 2009 (poster)

B. Martin-Cabanas, M. Fédoroff, G. Lefèvre, P. Barboux, S. Leclercq, H. Catalette, Sorption des ions nickel sur la ferrite de cobalt. Application à la contamination du circuit primaire des centrales REP, Journées GdR PRACTIS 2008, Avignon, 12-13 mars 2009 (poster)

Séminaires

G. Lefèvre et M. Fédoroff, Interactions entre ions dissous et surfaces d'oxy-hydroxydes métalliques : mécanismes réactionnels et modélisation, Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (ENSCP-UMR 7045), 8 janvier 2003

G. Lefèvre et M. Fédoroff, Réactivité des solides à l'interface oxyde/solution : caractérisation des espèces sorbées et rôle de la structure du solide, Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (Ecole Centrale Paris-UMR 8580), 22 mai 2003

G. Lefèvre, La précipitation contrôlée d'oxy-hydroxydes métalliques : une nouvelle étape nécessaire pour le développement de modèles de complexation de surface multisites (MUSIC), Laboratoire Systèmes Colloïdaux dans les Procédés Industriels (ENSMP-CENERG), 3 octobre 2003

G. Lefèvre, Sorption of ions and adhesion of particles on metal oxides, Institut des Sciences Nucléaires de Vinča, Belgrade (Serbie), 21 décembre 2006

G. Lefèvre, Reactivity of particles surface: sorption and adhesion processes, Centre de Recherches de Rossendorf, Dresde (Allemagne), 7 juillet 2008

Vulgarisation Scientifique

Participation à l'animation d'un stand
- au Forum de la Science, Fontenay sous Bois (octobre 2003)
- à la Fête de la Science, ENSCP (octobre 2006)

Présentation d'une conférence-débat « Énergie et développement durable : quelques clés pour décrypter les médias » :
- à l'Université Populaire de Ste Geneviève des Bois (mars 2008)
- au Cercle Condorcet de Bar le Duc (octobre 2008)

Enseignements

1996 – 1999 : Moniteur de l'enseignement supérieur (96h/an de TP de Chimie Physique en DEUG B)

2006 – 2008 : Enseignant en 1ère année de l'ENSCP, Thermodynamique Chimique (12h de TD)

2007 – 2008 : Responsable d'un TP-Projet (20h équivalent TD en 1ère année de l'ENSCP)

2008 – 2010 : Enseignant en 1ère année de l'ENSCP, Thermodynamique Chimique (Cours-TD, 35h/an équivalent TD)

2009 – 2010 : Enseignant en 3ème année de l'ENSCP, Module « Pour un monde durable » (Cours, 8h équivalent TD)

mai 2008 et mai 2009 : Organisateur et intervenant de la formation permanente « Modélisation de la complexation de surface et logiciels de spéciation de surface » (3,5 jours)

Responsabilités de recherches

2002 : Coordinateur du Projet « Caractérisation in situ des complexes de surface par ATR-IR » financé par l'Institut Fédératif de Recherche Seine Amont

2006 – 2008 : Coordinateur du Projet « Processus de transport et d'adhésion de particules en suspension » financé par l'ANR

2005 – 2008 : Responsable de 5 contrats industriels EDF sur le transport et le dépôt des particules colloïdales dans les circuits des réacteurs à eau pressurisée

2006 : Coordinateur du Projet « Développement de nouvelles approches par spectroscopies optiques pour l'analyse des interfaces solides/solution » financé par le GdR PARIS

2007 – 2009 : Responsable d'un contrat industriel EDF sur le dépôt-réentraînement de particules en conditions représentatives de celles rencontrées dans les circuits des réacteurs à eau pressurisée

2009 : Coordinateur du Projet « Détermination des propriétés acido-basiques des surfaces d'oxydes à haute température » financé par le GNR PARIS

Responsabilités administratives

2002 – 2004 : Animateur/co-organisateur des séminaires au CECM, Vitry/Seine

2003 – 2004 : Membre du groupe d'animation scientifique de l'IFR 1780, Thiais

2005 – 2009 : Membre élu du Comité Local d'Action Sociale du CNRS, Paris

2007 – 2008 : Correspondant Partenariat et Valorisation du LECA

2007 – 2008 : Membre nommé de la Commission de Spécialistes Paris6/ENSCP/ESPCI pour la 33ème section

2009 : Membre du groupe d'experts pour les Comités de Sélection de Paris 6

2009 : Membre du Comité de Sélection du poste MCF1036 (Univ. Montpellier 2)

2009 : Membre nommé du Conseil de Laboratoire du LECIME

Articles reproduits

La partie suivante regroupe quelques articles illustratifs des trois thématiques principales de mes activités.

Acido-basicité de surface

[7] G. Lefèvre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain et M. Fédoroff, Hydration of γ-alumina in water and its effects on surface reactivity, *Langmuir* **18**, 7530 (2002)

[12] G. Lefèvre, V. Pichot et M. Fédoroff, Controlling particle morphology during growth of bayerite in aluminate solutions, *Chem. Mater*. **15**, 2584 (2003)

[13] G. Lefèvre, M. Duc et M. Fédoroff, Effect of solubility on the determination of the protonable surface site density of oxyhydroxides, *J. Coll. Interface Sci*. **269**, 274 (2004)

Sorption

[16] G. Lefèvre, S. Noinville et M. Fédoroff, Study of uranyl sorption onto hematite by in situ attenuated total reflection - infrared spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci*. **296**, 608 (2006)

[18] M. Duc, G. Lefèvre et M. Fédoroff, Sorption of selenite ions on hematite, *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 556 (2006)

[27] C. Mansour, G. Lefèvre, E.M. Pavageau, H. Catalette, M. Fédoroff, S. Zanna, Sorption of sulfate ions onto magnetite, *J. Colloid Interface Sci.* **331**, 77-82 (2009)

Phénomènes d'adhésion

[17] G. Lefèvre, A. Hamza, M. Fédoroff, F. Carrette et H. Cordier, A turbidimetric method to measure isoelectric points and particles deposition onto massive substrates, *Colloids Surf. A*. **280**, 32 (2006)

[26] L. Čerović, G. Lefèvre, A. Jaubertie, M. Fédoroff, S. Milonjić, Deposition of hematite particles on polypropylene pipe walls in dynamic conditions, *J. Colloid Interface Sci.* **330**, 284–291 (2009)