FRCEA-TH--510
FR9600945

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
THESE de DOCTORAT

présentée par

Nicolas MARMIER

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
Spécialité: Chimie Minérale

Sujet:

Etude expérimentale et modélisation de la fixation d'éléments en trace sur des oxydes minéraux. Contribution à l'étude des propriétés adsorbantes des solides naturels.

Soutenue le 15 Décembre 1994, devant le jury:

Dr S.ALTMANN: BRGM Orléans
Dr J.CHUPEAU: ANDRA Fontenay aux roses
Prof J.DUMONCEAU: Université de Reims
Prof F.FROMAGE: Université de Reims (Directeur de thèse)
Prof R.GUILLAUMONT: Université d'Orsay (Rapporteur)
Prof M.PARIS: Université de Dijon
Prof P.TOULHOAT: Université d'Evry, Chef de la section Géochimie du CEN Fontenay aux Roses (Rapporteur)

VOL. 27 N° 14

à Agnès, Danaé et Nathan.

AVANT-PROPOS

Avant de présenter mes travaux de thèse, je tiens à exprimer ma gratitude aux Professeurs F. FROMAGE et J. DUMONCEAU, qui ont bien voulu m'accueillir dans leur laboratoire.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans le soutien de la Région Champagne-Ardenne et du Commissariat à l'Energie Atomique, et surtout sans la rencontre en 1989 d'une personne qui a tout déclenché: J. CHUPEAU. Qu'il en soit ici remercié.

Je remercie également Monsieur le Professeur M. PÂRIS pour avoir bien voulu être le président de mon jury de thèse, Messieurs les Professeurs R. GUILLAUMONT et P. TOULHOAT qui ont accepté d'être mes rapporteurs, et Monsieur S. ALTMANN qui a également participé à la commission d'examen.

Ma reconnaissance va également à Nathalie CHOISELLE, dont la compétence est à l'origine de la qualité des mesures présentées dans ce mémoire.

Enfin, j'exprime toute ma sympathie aux stagiaires, thésards, techniciens, ingénieurs, secrétaires qui m'ont épaulé, et mon affection à mes parents et à mes frères, mes principaux supporters.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 5

CHAPITRE I: MODELES, CODE DE CALCUL ET METHODOLOGIE 11

I- Les modèles théoriques 13
I-1- Le modèle d'échange d'ions 14
I-2- Les modèles de complexation de surface 15
I-3- Le choix de la description théorique 17
I-4- Les descriptions théoriques de l'interface solide-solution 18
I-4-1- Le modèle à trois plans 21
I-4-2- Le modèle à couche diffuse 22
I-4-3- Le modèle à capacité surfacique constante 22
I-5- Choix du modèle décrivant l'interface solide-solution 22
II- Le code de calcul FITEQL 23
III- Contrôle de la qualité 26
III-1- Qualité de l'ajustement 26
III-2- Qualité des constantes extraites de la littérature 27
III-3- Cohérence des données 28
III-4- Définition du système et qualité des mesures 29
III-5- Validité des résultats 30

CHAPITRE II: PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET METHODE DE CALCUL 31

I- Description des manipulations 33
I-1- Titrages acide-base 34
I-2- Etude de la sorption en batchs 35
II- Courbes de blanc 38
II-1- Dosage de la solution de nitrate de sodium 38
II-2- Absorbance de la solution en contact avec l'oxyde sans ajout d'ions 40
III- Caractérisation des solides 41
III-1- La goethite 41

III-2- L'hématite 41
IV- Détermination des paramètres chimiques du support 41
IV-1- Cinétique d'hydratation des surfaces 41
IV-2- Cinétique de fixation des protons 42
IV-3- Cinétique d'adsorption des ions Ln^{3+} 42
IV-4- Cinétique de réarrangement de surface 42
V- Détermination des paramètres physiques du support 44
VI- Détermination des paramètres chimiques du support 47
VI-1- Constantes d'acidité de surface 47
VI-2- Constantes de complexation de surface 51
VII- Vérification de la stoechiométrie de surface 58
VIII- Courbes de répartition des espèces de surface 63
VIII-1- Courbes de répartition des espèces de surface sans complexation 63
VIII-2- Courbes de répartition des espèces de surface avec complexation 63
IX- Conclusion 66

CHAPITRE III: VALIDATION DE LA METHODE SUR L'ALUMINE ET LA SILICE 69

I- Courbes de blanc 71
II- L'alumine 72
II-1- Caractérisation de l'alumine 72
II-2- Détermination des paramètres cinétiques du support 72
II-3- Détermination des paramètres physiques du support 73
II-4- Détermination des paramètres chimiques du support 75
II-4-1- Constantes d'acidité de surface 75
II-4-2- Constantes de complexation de surface 75
II-5- Courbes de répartition des espèces de surface 78
III- La silice 80
III-1- Caractérisation de la silice 80
III-2- Détermination des paramètres cinétiques du support 81
III-3- Détermination des paramètres physiques du support 82
III-4- Détermination des paramètres chimiques du support 84
III-4-1 Constantes d'acidité de surface 84
III-4-2 Constantes de complexation de surface 86
IV- Conclusion 90

CHAPITRE IV: LES SUPPORTS COMPLEXES 91

I- Introduction 93
II- Le binaire alumine-silice 93
II-1- Détermination des paramètres cinétiques du support 94
II-2- Détermination classique des paramètres du binaire 95
II-2-1- Détermination des paramètres physiques du support 95
II-2-2- Détermination des paramètres chimiques du support 98
II-2-2-1- Constantes d'acidité de surface 98
II-2-2-2- Constantes de complexation de surface 100
II-2-3- Conclusion 103
II-3- Calcul par additivité des propriétés des constituants du mélange 103
II-3-1- Additivité des paramètres physiques 103
II-3-2- Additivité des propriétés acide-base 104
II-3-3- Additivité des propriétés complexantes 108
II-3-4- Courbes de répartition des espèces de surface 109
II-3-5- Conclusion 113
III- La kaolinite 114
III-1- Introduction 114
III-2- Détermination des paramètres cinétiques du support 114
III-3- Détermination des paramètres physiques 116
III-4- Modélisation 117
III-5- Courbes de répartition des espèces de surface 119
III-6- Conclusion 121

CHAPITRE V: TESTS AUX LIMITES 125

I- Introduction 127
II- Etude des réarrangements de surface 128
II-1- Expérience et interprétation 128
II-2- Conclusion 133
III- Détermination des effets de la force ionique 134
III-1- L'hématite 134
III-2- L'alumine 134
III-3- La silice 136
III-4- Conclusion 137
IV- Conclusion 138

CONCLUSION 139

BIBLIOGRAPHIE 145

LISTE DES FIGURES 155

LISTE DES TABLEAUX 165

ANNEXE I: COURBES SUPPLEMENTAIRES 169

ANNEXE II: BASES THEORIQUES DES MODELES THERMODYNAMIQUES 181

ANNEXE III: FICHES D'IDENTITE DES SOLIDES ETUDIES 185

INTRODUCTION

NEXT PAGE(S)
left BLANK

INTRODUCTION

L'adsorption est un phénomène intervenant dès qu'un solide est mis en contact avec un fluide. Elle intéresse des domaines aussi variés que la géochimie, l'emballage, le traitement des pollutions, ou encore le stockage des déchets radioactifs, en tant que phénomène définissant le confinement. Bien que beaucoup observée, elle n'a pas à ce jour livré tous ses secrets car mettant en jeu des mécanismes complexes. Sa mise en équation, permettant des calculs précis et la prédiction du comportement de n'importe quel système solution-solide, semble être une gageure impossible à relever. Deux comportements différents peuvent alors être observés chez les personnes y étant confrontées. Le premier consiste à mesurer le partage de l'adsorbant entre fluide et solide dans un cadre expérimental précis ou in-situ, de comparer le résultat à une norme et de n'en tirer aucune généralité. Le deuxième est la recherche d'un modèle, donc seulement une interprétation de la réalité, pouvant reproduire avec une marge d'erreur acceptable le maximum de résultats observés.

L'avantage de cette deuxième démarche est de ne pas se réduire à la seule rédaction d'un catalogue de résultats, mais d'essayer de comprendre les phénomènes observés. Cette compréhension doit s'appuyer sur des résultats expérimentaux fiables et avoir des bases physiques saines. Elle permet d'aboutir à la création d'un modèle décrit par un code mathématique. Ce code permet de proposer des mécanismes de fixation d'ions sur une surface solide, mais aussi de quantifier cette fixation. Avec ces connaissances, nous pourrions prévoir les fixation ou libération d'éléments dans des conditions données, par exemple au vue des compositions minéralogiques des solides et de la composition des eaux dans le cas d'un stockage en profondeur de déchets radioactifs.

Le principal inconvénient de la modélisation est qu'elle nécessite les caractérisations expérimentales de plusieurs systèmes simples avant de pouvoir appréhender les systèmes complexes, et des mises au point qui constituent une perte de temps. Par contre, ses capacités prédictives permettraient de gagner le temps perdu lors de la mise au point du modèle, et seraient à moyen terme plus rentables qu'une démarche condamnant à effectuer des mesures à l'infini. Il semble cependant difficile dans un travail de trois ans de mettre au point un modèle, de le tester et de l'appliquer aux systèmes solution-solide très complexes. C'est cependant cette démarche que nous avons adoptée dans cette thèse, avec la nécessité d'effectuer un certain nombre de choix, tout d'abord dans les objectifs à atteindre, puis dans les différentes descriptions théoriques de

l'interface solution-solide, et enfin dans la méthodologie.

- Les objectifs

Cette thèse, engagée avec le soutien du Commissariat à l'Energie Atomique et de la région Champagne-Ardenne, a pour but de participer à l'effort d'identification du ou des matériaux synthétiques ou naturels permettant le confinement des déchets nucléaires en site géologique souterrain.

La diversité de composition des matériaux pouvant être utilisés étant très grande, il est indispensable de pouvoir prédire le comportement d'un solide complexe vis-à-vis de l'adsorption à partir des propriétés connues de constituants de base, et ainsi éviter un nombre trop important de caractérisations expérimentales. Cependant, les modèles théoriques, comme les modèles de complexation de surface qui ont fait leurs preuves sur les surfaces d'oxydes simples, se heurtent au problème des matériaux complexes. Le comportement de solutions complexes en contact avec des solides simples étant aujourd'hui très étudié et relativement bien connu, nous avons gardé dans cette étude une solution simple, et utilisé des solides de plus en plus complexes. Les cations généralement utilisés pour les études d'adsorption étant soit monovalents soit divalents, nous avons choisi de travailler avec des cations trivalents, dont le comportement est mal connu. Parmi ces cations trivalents, nous avons utilisé essentiellement deux lanthanides, l'ytterbium et le lanthane. Ces éléments ont le triple intérêt d'avoir une chimie en solution relativement simple, d'être présents dans les produits de fission, et d'être supposés modéliser le comportement d'autres éléments contenus dans les déchets radioactifs, comme l'américium , le neptunium, ou le plutonium .

La capacité des modèles théoriques à prévoir le comportement des systèmes naturels ne sera reconnue qu'en passant par la démonstration de l'**additivité** des propriétés intrinsèques des constituants de base des minéraux complexes. Les oxydes simples, tels que l'alumine et la silice, étant considérés comme faisant partie de ces constituants de base, l'objectif essentiel de ce travail est de démontrer l'additivité de leurs propriétés dans un mélange physique alumine-silice, et dans un silicate d'aluminium, la kaolinite. Ceci passe par la mise au point de protocoles expérimentaux, par la compréhension des résultats observés qui conduit à la création d'un modèle lié aux données, et par la validation de codes de calcul.

- Les choix théoriques

Nous avons à notre disposition plusieurs descriptions théoriques des interactions solution-solide. Le choix peut être effectué de plusieurs façons. Une première consiste à

essayer de décrire la même expérience par les différentes théories, et à identifier par la suite la plus apte à reproduire le résultat observé. Une deuxième, celle que nous avons choisie, est fonction des objectifs que nous nous sommes fixés. Pour ne pas nous disperser, nous avons choisi dans un premier temps la description théorique qui nous semblait la meilleure pour répondre aux questions que nous nous posions, et la plus cohérente avec notre cadre expérimental. Ensuite, nous avons mis au point un plan d'expériences nous permettant de tirer le meilleur parti de la théorie choisie, et de tester ses limites. Les expériences sont donc conçues en fonction de la description théorique utilisée, de façon à lui fournir tous les renseignements utiles à la compréhension du système étudié. Les raisons ayant motivé notre choix sont rassemblées dans le chapitre I.

-La méthodologie

Pour essayer d'atteindre l'objectif fixé, nous avons utilisé la méthode suivante: partant du système solution-solide le plus simple possible, nous avons testé la cohérence du modèle théorique choisi, la qualité des résultats expérimentaux obtenus, et les capacités du code de calcul utilisé pour le traitement des données. Cette démarche est utilisée afin de se rendre compte du moment où le décrochage éventuel d'une de ces trois composantes se produit. Ce n'est qu'après avoir contrôlé ces trois points, et bien compris le système étudié -ce qui nécessite souvent de multiplier les expériences- qu'il a été possible d'augmenter graduellement la complexité du système solution-solide, en s'efforçant de ne modifier qu'un paramètre à la fois afin de pouvoir mesurer l'impact de ce changement. Cette démarche a été rendue possible par l'utilisation d'expériences simples, rapides, et dont les résultats ont pu être facilement vérifiés. Elle a de plus l'avantage de permettre l'utilisation d'un nombre minimum de paramètres ajustables et de mieux comprendre le phénomène. Le modèle proposé est alors de sophistication minimum, trop de paramètres ajustés nuisant à sa crédibilité. Cette méthode nous permet de plus de tester les limites de la description théorique utilisée. Le contrôle de la qualité est décrit dans le chapitre I. La mise au point de la méthodologie est présentée dans le chapitre II, et son utilisation dans les chapitres III et IV. Les tests aux limites feront quant à eux l'objet du cinquième et dernier chapitre.

La description théorique choisie pour ce travail est la complexation de surface. La description de l'interface solide-liquide que nous lui avons associée est donnée par le modèle à capacité surfacique constante.

NEXT PAGE(S) left BLANK

CHAPITRE I:
MODELES, CODE DE CALCUL ET METHODOLOGIE

NEXT PAGE(S)
left BLANK

CHAPITRE I: MODELES, CODE DE CALCUL ET METHODOLOGIE

L'objectif fixé est l'étude de la sorption des ions lanthanides trivalents sur des matériaux de plus en plus complexes. Nous partons donc des oxydes simples, l'alumine et la silice, pour arriver à un mélange d'oxydes et enfin à un aluminosilicate, la kaolinite. Le principe d'additivité sera vérifié s'il est possible d'utiliser les propriétés déterminées sur les oxydes simples pour prévoir le comportement du mélange et de la kaolinite.

Parmi plusieurs descriptions théoriques de l'adsorption, nous avons choisi celle qui correspondait le mieux au cadre de travail que nous avons défini, et celle qui permettait d'atteindre les objectifs fixés.

Le premier paragraphe expose les raisons de notre choix, en reprenant les points essentiels de chaque théorie, et en les confrontant aux exigences du cadre de travail. Ce paragraphe examine la cohérence du modèle théorique avec le plan expérimental, et ne préjuge pas des fondements théoriques de chaque modèle. Ces derniers sont par ailleurs présentés en annexe.

Une fois la description théorique choisie, nous avons utilisé un code de calcul basé sur ce modèle pour traduire des résultats expérimentaux en mécanismes de fixation et en constantes. Ce code est décrit en détail dans le deuxième paragraphe.

Enfin, nous avons mis au point des expériences permettant de fournir au code de calcul les moyens de donner des résultats fiables et exploitables. La description de cette méthodologie est faite dans le troisième paragraphe.

I- Les modèles théoriques

L'utilisation du principe d'additivité sous-entend les hypothèses suivantes: les surfaces sont constituées de sites définis, auxquels sont associées des constantes qui restent les mêmes quel que soit l'environnement du site. Les modèles thermodynamiques, dans lesquels on regroupe les modèles d'échange d'ions et les modèles de complexation de surface, permettent d'utiliser ces concepts. Ces modèles sont basés sur les deux principes de base de la chimie: dans un système isolé constitué d'une surface en contact

avec une solution, la **conservation de la masse** et l'**électroneutralité** doivent être respectées. La conservation de la masse est exprimée par la loi d'action de masse appliquée aux réactions entre les adsorbants et les sites de surface, et l'électroneutralité repose sur l'équilibre des charges entre surface et solution. C'est dans la définition du site de surface et dans la manière d'exprimer la répartition de charge entre surface et solution que les modèles d'échange d'ions et les modèles de complexation de surface diffèrent.

I-1- Le modèle d'échange d'ions (TREMILLON 1965, HELFFERICH 1974)

Ce modèle repose sur l'hypothèse suivante: certains solides, et en particulier les argiles auxquelles ce modèle est généralement associé, voient dans certaines conditions apparaître à leur surface des charges permanentes, dûes par exemple à des substitutions isomorphes d'éléments de valence différente dans leur réseau cristallin. Ces charges sont compensées par des ions de charge opposée quand le solide est en suspension, et la charge globale de la surface devient neutre. Ces ions sont donc supposés **faire partie de la surface**. La fixation sur la surface de n'importe quel ion se fait de façon à conserver cette neutralité de surface, et provoque donc la désorption d'un ou de plusieurs ions présents au départ sur le solide. Aucune hypothèse sur la position des ions fixés n'est ici nécessaire, et la distribution des charges dans la solution n'est pas affectée par la présence du solide. Dans cette théorie, les ions fixés font partie de la phase solide. Les deux phases liquide et solide sont **homogènes et électriquement neutres**, et il n'y a **pas de transfert de charge** entre les deux. Aucune description physique de l'interface n'est ici nécessaire, aucune explication sur les processus interfaciaux n'est apportée.

La formulation de la théorie d'échange d'ions est alors:

$$m\{ Si^{-}N^{+} \} + M^{m+} \rightleftharpoons \{(Si^{-})_m M^{m+}\} + mN^{+}$$

Où Si^{-} représente un site d'échange de type i, et N l'espèce initialement liée au site et échangée par l'espèce M.

La constante associée à l'équilibre ci-dessus est:

$$Ki_{N^+/M^{m+}} = \frac{[(Si^-)_m M^{m+}][N^+]^m}{[Si^-N^+]^m[M^{m+}]} \cdot \frac{(f_m)(y_h)^m}{(f_h)^m(y_m)}$$

où f symbolise les coefficients d'activité des espèces en phase solide et y les coefficients d'activité des espèces en phase liquide

Les oxydes que l'on veut étudier ne présentent pas de charges structurelles permanentes. Cependant, lorsqu'ils sont en contact avec un liquide, il se forme à leur surface des groupements hydroxydes symbolisés par SOH, S représentant la surface. Ces groupements SOH peuvent se protoner pour former SOH_2^+, et se déprotonner pour former SO^-. Cette charge de surface peut être compensée par les ions provenant d'un électrolyte lorsque l'oxyde est mis en contact avec une solution. Ceci donne une définition du site de surface conforme à la théorie d'échange d'ions. Dans le cas de la fixation d'un lanthanide trivalent (Ln^{3+}) sur une surface d'oxyde en milieu $NaNO_3$, les mécanismes de fixation par échange d'ions possibles sont:

$$3\{ SO^-Na^+ \} + Ln^{3+} \rightleftharpoons \{(SO^-)_3 Ln^{3+}\} + 3Na^+$$
$$2\{ SO^-Na^+ \} + Ln(OH)^{2+} \rightleftharpoons \{(SO^-)_2 Ln(OH)^{2+}\} + 2Na^+$$
$$\{ SO^-Na^+ \} + Ln(OH)_2^+ \rightleftharpoons \{(SO^-) Ln(OH)_2^+\} + Na^+$$

Ces équilibres dépendent des conditions de pH.

I-2- Les modèles de complexation de surface

Les modèles de complexation de surface postulent l'existence sur la surface des solides de sites réactifs présents en nombre fini, bien localisés, et supposés pouvoir fixer ou libérer des protons et être impliqués dans des réactions de complexation. Ils s'appliquent donc généralement aux surfaces d'oxydes, qui, lorsqu'elles sont en contact avec une solution, forment des groupements hydroxydes amphotères. Ces groupements rassemblent toutes les caractéristiques des sites de surface définis dans le modèle, et sont donc considérés comme intervenant dans les réactions de surface. Les échanges de protons ou d'ions entre surface et solution sont localisés sur les sites de surface. Les ions

fixés font partie de la surface, dont ils modifient la charge. Cette charge est équilibrée par les ions de l'électrolyte dans la solution. Ces "contre-ions" sont donc supposés **ne pas faire partie de la surface**. La fixation et la libération d'ions se fait donc **avec un transfert de charge** entre la surface et la solution, et les deux phases liquide et solide ne sont plus **ni homogènes, ni électriquement neutres**. La présence de charges positives ou négatives sur la surface modifie la répartition des charges dans la solution et crée une différence de potentiel entre surface et solution. Cette répartition de charge entre les deux phases, ainsi que la relation entre différence de potentiel et charge de surface peut être exprimée de plusieurs façons comme nous le verrons ultérieurement.

La formulation de la théorie de la complexation de surface est alors:

$$sH^+ + qSOH + rM^{m+} \rightleftharpoons H_s(SOH)_qM_r^{(s+mr)+}$$

où s prend une valeur positive dans le cas de la fixation de H^+ et une valeur négative dans le cas de la libération de H^+.

La constante associée à l'équilibre ci-dessus est:

$$K_{s.q.r} = \frac{\left[H_s(SOH)_q M_r^{(s+mr)+}\right]}{\left[H^+\right]^s\left[SOH\right]^q\left[M^{m+}\right]^r} . \exp\left(\frac{zF\Psi}{RT}\right)$$

avec
- z la charge de l'ion
- F le FARADAY
- Ψ la différence de potentiel entre surface et solution
- R la constante des gaz parfaits
- T la température

Le deuxième terme de cette constante, souvent appelé terme électrostatique, rend compte de l'influence de l'hétérogénéité des phases en présence, et mesure la différence des populations d'ions entre les deux phases. Il est la traduction du travail supplémentaire fourni pour approcher un ion d'une surface chargée.

Dans le cas de la fixation des lanthanides, les mécanismes possibles sont:

$$SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons SOHLn^{3+} \qquad K_{0.1.1}$$
$$SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons SOLn^{2+} + H^{+} \qquad K_{-1.1.1}$$
$$H_2O + SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons SOLn(OH)^{+} + 2\,H^{+} \qquad K_{-2.1.1}$$
$$2\,H_2O + SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons SOLn(OH)_2 + 3\,H^{+} \qquad K_{-3.1.1}$$
$$2SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons (SOH)_2Ln^{3+} \qquad K_{0.2.1}$$
$$2SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons (SO^{-})_2Ln^{+} + 2\,H^{+} \qquad K_{-2.2.1}$$
$$3SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons (SOH)_3Ln^{3+} \qquad K_{0.3.1}$$
$$3SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons (SO^{-})_3Ln + 3\,H^{+} \qquad K_{-3.3.1}$$

Les quatres derniers équilibres sont généralement exclus pour des raisons d'ordre stérique, ce qui est conforme à la supposition de localisation des sites de surface.

I-3- Le choix de la description théorique

Les deux modèles ont des bases théoriques saines. On ne peut donc pas juger a priori de la supériorité de l'un par rapport à l'autre. Ils peuvent tous les deux tenir compte d'une hydrolyse du cation, permettent la prise en compte de plusieurs sites de surface différents, et peuvent interpréter une libération plus ou moins forte de protons. On ne peut donc pas les mettre à défaut en étudiant la saturation de la surface par le cation, ni en faisant le bilan de protons échangés au cours de la fixation du cation.

La différence essentielle entre les deux modèles réside dans leur définition de l'interface. S'il y a transfert de charge entre surface et solution, la description retenue doit être la complexation de surface, l'échange d'ions étant basé sur l'absence d'un tel transfert. S'il n'y a pas de transfert de charge, on préfèrera l'utilisation de l'échange d'ions, bien que ceci ne soit pas incompatible avec les bases théoriques de la complexation de surface.

Ce transfert de charge peut être mis en évidence en mesurant la variation du potentiel zeta d'une surface mise en contact avec un ion susceptible de s'y fixer. L'existence d'un tel transfert a été vérifiée par CARRIER et al (1988) sur un système silice-Al^{3+}, donc très proche de ceux qui nous intéressent. Notre choix s'est donc porté sur le modèle de complexation de surface.

La comparaison de modèles doit donc se faire en les appliquant au même système, et en tenant compte du nombre de degrés de liberté accordés à l'ajustement. La qualité d'un modèle de comportement étant jugée sur sa capacité à rendre compte d'un résultat

expérimental, le modèle le plus performant est celui qui utilise le moins de paramètres ajustés. Moins le nombre de paramètres expérimentalement non-vérifiables est élevé, meilleure est notre vision du système, donc notre compréhension. La complexation de surface étant le plus souvent appliquée aux oxydes et l'échange d'ions aux argiles, la confrontation sera seulement possible si les cadres expérimentaux de chaque modèle changent pour se chevaucher.

Le jugement définitif se fera sur la capacité de ces modèles à rendre compte des systèmes naturels.

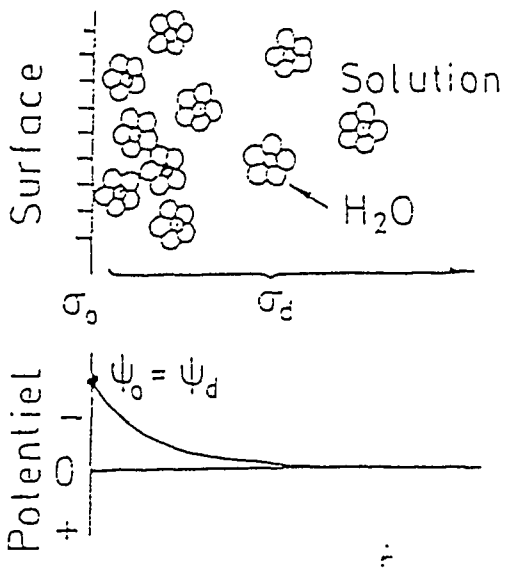
I-4- Les descriptions théoriques de l'interface solide-solution.

La première description de l'interface solide-solution, celle de la théorie de GOUY-CHAPMAN (figure 1), apparente les ions à des charges électriques ponctuelles, soumises à la différence de potentiel induite par la présence de charges sur le solide. Cette différence de potentiel provoque une répartition asymétrique des charges de la solution, et son influence sur les ions est fonction de la distance ion-surface. Elle varie en fonction de la charge de surface suivant la relation dite de GOUY-CHAPMAN:

$$\sigma = 0.118 \cdot I^{0.5} \cdot \sinh\left(\frac{z F \Psi}{2RT}\right)$$

où
- σ est la charge de surface
- I la force ionique
- z la charge de l'ion
- F le FARADAY
- Ψ la différence de potentiel entre surface et solution
- R la constante des gaz parfaits
- T la température

Cette théorie, qui permet de bien décrire la variation de potentiel ainsi que la distribution de charges qu'il induit, ne prend pas en compte la taille des ions qui limite l'accumulation possible sur la surface et empêche les ions de s'approcher à une distance plus faible que celle imposée par leur rayon.



$$\sigma_0 + \sigma_d = 0$$

$$\sigma_d = 0.118 \cdot I^{0.5} \cdot \sinh\left(\frac{z F \Psi}{2RT}\right)$$

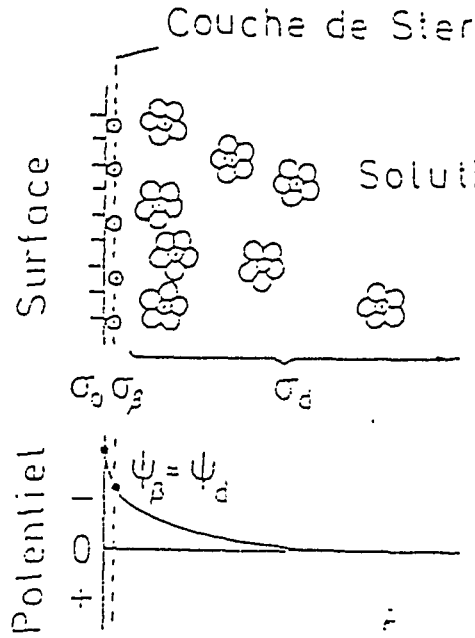
figure 1: modèle de GOUY-CHAPMAN

STERN (1924) puis GRAHAME (1947) ont modifié cette première vision du système solide-solution afin d'introduire la taille des ions et ses répercussions sur la géométrie de l'interface dans sa description. Le premier ne tient compte que des ions désolvatés qui s'accumulent sur la surface, de façon à former une couche compacte d'épaisseur égale à l'hypothétique diamètre ionique moyen valable pour tous les ions. Seuls les protons désolvatés s'adsorbent à une distance nulle de la surface. Cette description de l'interface est schématisée par la figure 2.

Le second considère que les ions solvatés se fixent également sur la surface, à une distance égale à leur diamètre ionique. Ceci a pour effet de créer une couche compacte supplémentaire à la surface du solide (figure 3).

Dans les deux cas, la charge de la surface créée par l'accumulation des ions est équilibrée dans la solution par les ions de charge opposée localisés dans une couche diffuse.

La répartition de ces charges dans la couche diffuse est dûe aux seules forces électrostatiques, et est donc soumise à la relation de GOUY-CHAPMAN. L'épaisseur de cette couche est inversement proportionnelle à la force ionique.

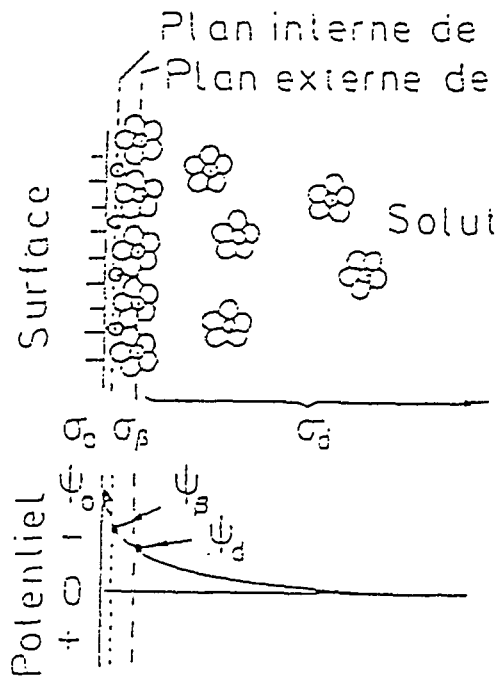


$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$$

$$\sigma_d = 0.118 \cdot I^{0.5} \cdot \sinh\left(\frac{z F \Psi}{2RT}\right)$$

$$\Psi_0 - \Psi_d = \frac{\sigma_0}{C_1} = \frac{-\sigma_\beta - \sigma_d}{C_1}$$

figure 2: Description de l'interface solide-liquide selon STERN



$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$$

$$\sigma_d = 0.118 \cdot I^{0.5} \cdot \sinh\left(\frac{z F \Psi}{2RT}\right)$$

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1}$$

$$\Psi_\beta - \Psi_d = \frac{\sigma_\beta + \sigma_0}{C_2} = \frac{-\sigma_d}{C_2}$$

figure 3: Description de l'interface solide-liquide selon GRAHAME

De plus, ces auteurs ne considèrent plus les ions comme étant uniquement soumis à des forces élctrostatiques, mais leur attribuent une énergie propre de fixation sur la surface. Cette énergie est de nature chimique, ne dépendant que de la nature de l'ion, et est exprimée par la loi d'action de masse. L'énergie totale de fixation d'un ion sur une surface chargée sera donc constituée de deux termes, l'un chimique correspondant à la fixation de l'ion sur une surface neutre, et l'autre électrostatique quantifiant l'influence de la charge de surface sur la constante apparente de fixation:

$$K_{ads} = K_{chim} \cdot K_{elec} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta z F \Psi}{RT}\right)$$

Indépendemment des effets de charges entre surface et solution, on peut également évoquer l'existence d'interactions électrostatiques entre ions de mêmes charges fixés sur la surface. Il n'existe aucune relation théorique permettant d'exprimer l'influence de ce type d'interactions, absentes des théories précédemment exposées.

Les éléments de ces différentes théories sont repris dans les trois modèles opérationnels de complexation de surface .

I-4-1- Le modèle à trois plans (figure 3)

Ce modèle reprend intégralement les éléments de la théorie de GRAHAME. Parmi les modèles d'adsorption, c'est le plus complet mais aussi le plus difficile à utiliser. Il différencie trois types d'ions à la surface:

- les complexes de coordination de surface localisés sur le plan "O" qui possèdent une énergie de liaison importante. Ils déterminent la charge σ_0 et subissent le potentiel Ψ_0.
- les complexes dits de sphère interne localisés sur le plan "β" qui déterminent la charge σ_β et subissent le potentiel Ψ_β.
- les complexes de type paire d'ions situés sur le plan "d" et dits de sphère externe *qui possèdent une énergie de liaison beaucoup plus faible que les précédents.* Ils déterminent la charge σ_d et subissent le potentiel Ψ_d.

La somme de ces charges est équilibrée du côté solution par une couche diffuse du type GOUY-CHAPMAN.

L'avantage de ce modèle est qu'il propose la description la plus complète de l'interface solution-solide.

Son inconvénient essentiel est qu'il assimile la surface des solides à des condensateurs plans, ce qui n'est pas le cas dans les systèmes naturels, et qu'il utilise deux paramètres ajustables, les capacitances C_1 et C_2 qui ne peuvent être atteintes expérimentalement. L'ensemble de ces deux points nuit à sa crédibilité.

I-4-2- Le modèle à couche diffuse (figure 2)

Dans ce modèle, les ions s'adsorbent tous sur la surface dont ils déterminent la charge σ_0. La description de l'interface correspond donc à celle de STERN. La charge de surface est ici également équilibrée du côté solution par une couche diffuse du type GOUY-CHAPMAN.

Ce modèle, moins complet que le premier, est aussi plus facile à utiliser. Il garde cependant un paramètre ajusté, dépendant du potentiel de surface et de la force ionique, la capacitance C_1.

I-4-3- Le modèle à capacité surfacique constante

Ce modèle reprend la description de l'interface utilisée dans le modèle à couche diffuse, mais utilise cette relation simplifiée pour exprimer la répartition des charges dans la solution:

$$\sigma = C.\Psi$$

La capacitance C est constante pour un système donné, et n'est donc pas ajustable. De plus, ce modèle répartit le poids de la qualité de l'ajustement sur les paramètres expérimentaux et les grandeurs issues de la loi d'action de masse (constantes d'acidité et de complexation de surface), et non plus sur des paramètres ajustés sans grande signification physique. De ce fait, il parait chimiquement plus crédible.

I-5- Choix du modèle décrivant l'interface solide-solution

Il est important de commencer le test d'un modèle avec le minimum de paramètres ajustables. L'intérêt d'une telle démarche n'est pas d'obtenir un ajustement systématique, mais d'identifier la cause de l'échec qui peut, dans un système très contraint, être de trois formes:

- il y a incohérence entre les données

- le système est mal défini dans le programme de calcul

- le modèle n'est pas capable de rendre compte du système étudié

En contrôlant systématiquement la cohérence des données et la qualité des mesures effectuées, et en prenant un soin tout particulier à bien définir le système et à introduire les bonnes données dans le programme de calcul, il semble possible de tester les limites du modèle. Lorsque le modèle se montre inapte à expliquer un résultat observé dont la qualité est certaine, il devient alors seulement judicieux de le modifier en conséquence. Pour ne pas nuire à la crédibilité du modèle, il faut non pas multiplier le nombre de grandeurs hypothétiques à géométrie variable, comme le sont par exemple les capacitances associées aux modèles à couches, mais plutôt avoir le nombre nécessaire et suffisant de paramètres ajustables, avec de préférence la possibilité de tester expérimentalement leur validité.

Le modèle à capacité surfacique constante est celui qui utilise le moins de paramètres ajustables, et qui permet de mieux visualiser le poids des paramètres **mesurables** du système. Ce modèle est donc celui qui a été retenu pour ce travail et est donc inclus dans le code de calcul que nous utilisons.

II- Le code de calcul FITEQL (WESTALL 1982)

Le rôle de ce code est de quantifier les propriétés adsorbantes des supports que nous étudions, dans un premier temps vis-à-vis des protons, et dans un deuxième temps vis-à-vis de n'importe quel autre cation. Pour ce faire, FITEQL calcule des constantes d'acidité de surface et des constantes de complexation de surface de façon à obtenir le meilleur ajustement possible entre la courbe d'adsorption théorique obtenue grâce au modèle, et une courbe d'adsorption expérimentale.

Les groupes hydroxydes de la surface, symbolisés par SOH, peuvent fixer (coefficient s positif) ou libérer (coefficient s négatif) des ions H^+, et aussi participer à des réactions de complexation avec des ions métalliques. L'équilibre mettant en jeu H^+, Ln^{3+} (ions lanthanide trivalents) et SOH peut être symbolisé par l'équation générale suivante:

(1) $$sH^+ + qSOH + rLn^{3+} \rightleftharpoons H_s(SOH)_qLn_r^{(s+3r)+}$$

$$\text{avec } K_{s.q.r} = \frac{\left[H_s(SOH)_q Ln_r^{(s+3r)+}\right]}{\left[H^+\right]^s\left[SOH\right]^q\left[Ln^{3+}\right]^r} . e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}(s+3r)\right]} \text{ constante de complexation de surface}$$

Les réactions acide-base mettant en jeu les sites de surface s'écrivent:

(2) $$sH^+ + qSOH \rightleftharpoons H_s(SOH)_q^{s+}$$

$$\text{avec } K_{s.q.0} = \frac{\left[H_s(SOH)_q^{s+}\right]}{\left[H^+\right]^s\left[SOH\right]^q} . e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}s\right]} \text{ constante d'acidité de surface}$$

Ψ représente le potentiel de surface.

L'hydrolyse éventuelle de Ln^{3+} en solution peut s'écrire:

(3) $$sH^+ + rLn^{3+} \rightleftharpoons H_sLn_r^{(s+3r)+}$$

$$\text{avec } K_{s.0.r} = \frac{\left[H_sLn_r^{(s+3r)+}\right]}{\left[H^+\right]^s\left[Ln^{3+}\right]^r} \text{ constante d'hydrolyse en solution}$$

Cette constante n'est pas ajustable et est généralement extraite de la littérature.

La loi d'action de masse et les conditions de concentration totale de H^+ (H), SOH (B), et Ln^{3+} (C_{Ln}) sont données par les équations (4), (5) et (6) où $h = [H^+]$, $b = [SOH]$, $c = [Ln^{3+}]$ en mole par litre.

(4a) $$H = h - \frac{K_e}{h} + \Sigma s\, K_{s.q.0(int)}\, e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}s\right]}\, h^s\, b^q + \Sigma s\, K_{s.q.r(int)}\, e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}(s+3r)\right]}\, h^s\, b^q\, c^r + \Sigma s\, K_{s.0.r(int)}\, h^s\, c^r$$

(4b) $$H = h - \frac{K_e}{h} + \Sigma s\, [H_s(SOH)_q^{s+}] + \Sigma s\, [H_sLn_r^{(s+3r)+}] + \Sigma s\, [H_s(SOH)_qLn_r^{(s+3r)+}]$$

(5a) $$B = b + \Sigma q\, [H_s(SOH)_q^{s+}] + \Sigma q\, [H_s(SOH)_qLn_r^{(s+3r)+}]$$

(5b) $B = b + \Sigma q\, K_{s.q.0}\, [H^+]^s\, [SOH]^q + \Sigma q\, K_{s.q.r}\, [H^+]^s\, [SOH]^q\, [Ln^{3+}]^r$

(5c) $B = b + \Sigma q\, K_{s.q.0(int)}\, e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}s\right]}\, h^s\, b^q + \Sigma q\, K_{s.q.r(int)}\, e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}(s+3r)\right]}\, h^s\, b^q\, c^r$

(6a) $C_{Ln} = c + \Sigma r\, [H_s Ln_r^{(s+3r)+}] + \Sigma r\, [H_s(SOH)_q Ln_r^{(s+3r)+}]$

(6b) $C_{Ln} = c + \Sigma r\, K_{s.0.r}\, [H^+]^s\, [Ln^{3+}]^r + \Sigma r\, K_{s.q.r}\, [H^+]^s\, [SOH]^q\, [Ln^{3+}]^r$

(6c) $C_{Ln} = c + \Sigma r\, K_{s.0.r(int)}\, h^s\, c^r + \Sigma r\, K_{s.q.r(int)}\, e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}(s+3r)\right]}\, h^s\, b^q\, c^r$

La charge de surface (en mole.l^{-1}) est obtenue par:

(7a) $T = \Sigma s\, [H_s(SOH)_q^{s+}] + \Sigma(s+3r)\, [H_s(SOH)_q Ln_r^{(s+3r)+}]$

(7b) $T = \Sigma s\, K_{s.q.0(int)}\, e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}s\right]}\, h^s\, b^q + \Sigma(s+3r)\, K_{s.q.r(int)}\, e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}(s+3r)\right]}\, h^s\, b^q\, c^r$

et

(8) $\sigma = \dfrac{T.F}{S.a}$ = charge électrostatique (Coulomb.m^{-2})

avec S = surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
a = quantité de solide en suspension ($g.l^{-1}$)

D'après le modèle à capacitance surfacique constante, le potentiel de surface Ψ et la charge de surface σ sont liés par la relation suivante:

(9) $\sigma = C.\Psi$

avec C = capacitance ($F.m^{-2}$)

Pour une force ionique égale à 0,1 imposée par du nitrate de sodium, la valeur de la capacitance spécifique généralement utilisée est égale à 1,2 $F.m^{-2}$ (HIEMSTRA and VAN RIEMSDIJK 1991)

En combinant (8) et (9), on obtient:

(10) $$\Psi = \frac{T.F}{S.a.C}$$

Les constantes d'équilibre $K_{s.q.o(int)}$ et $K_{s.q.r(int)}$ sont estimées avec l'aide du code Fiteql 2.0. Le calcul est basé sur le bilan de protons (4), qui peut être exprimé de la façon suivante:

$$H - h + K_e.h^{-1} - \Sigma s\, K_{s.q.0(int)}\, e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}s\right]}\, h^s\, b^q - \Sigma s\, K_{s.q.r(int)}\, e^{\left[\frac{F\Psi}{RT}(s+3r)\right]}\, h^s\, b^q\, c^r - \Sigma s\, K_{s.0.r(int)}\, h^s\, c^r = -Y_H$$

où $Y_H = H_{calc} - H_{experimental}$ = résidu du bilan de masse.

Le code minimise la somme pondérée du carré des erreurs $\sum(\frac{Y_H}{\sigma_Y})^2$ et calcule l'écart type des constantes qu'il donne, en accord avec l'erreur expérimentale. Cette erreur, déterminée statistiquement, ne doit pas être le seul critère de qualité des constantes calculées par le code. D'autres points doivent être contrôlés, comme la cohérence des données utilisées par le code, la définition du système et la cohérence des résultats obtenus.

III- Contrôle de la qualité

III-1- Qualité de l'ajustement

Le code de calcul que nous utilisons fournit un paramètre, appelé F, qui permet de vérifier la qualité de l'ajustement entre courbe calculée et courbe expérimentale. F s'exprime de la façon suivante:

$$F = \frac{\sum(\frac{Y_H}{\sigma_Y})^2}{n_p.n_{II} - n_u}$$

avec $\sum(\frac{Y_H}{\sigma_Y})^2$ défini ci-dessus,

n_p: nombre de points expérimentaux,

n_{II}: nombre de constituants du système dont on connait à la fois la concentration totale et la concentration libre,

n_u: nombre de paramètres ajustés.

WESTALL, l'auteur de FITEQL (1982), considère qu'une courbe calculée coïncide parfaitement avec une courbe expérimentale quand F est compris entre les valeurs 0.1 et 20. Or ce paramètre F est d'autant plus grand que le nombre de paramètres ajustables est élevé. On peut donc dire que pour la même somme pondérée des carrés des erreurs, l'ajustement est considéré comme meilleur quand le nombre de paramètres ajustés est le plus faible.

Le paramètre F ne rend donc pas seulement compte de la qualité mathématique de l'ajustement, mais aussi de sa cohérence chimique. Plus F est faible, plus le poids de la loi d'action de masse dans la qualité de l'ajustement est grand.

III-2- Qualité des constantes extraites de la littérature

Dans un système solution-solide, il n'est pas possible de déterminer les constantes de tous les équilibres mis en jeu. C'est le cas des constantes d'hydrolyse des cations sorbés et des produits de solubilité des phases solides. Se pose alors le problème du choix des constantes à extraire de la littérature. En effet, la même réaction de première hydrolyse du lanthane est associée à des valeurs de constantes pouvant varier de 4 ordres de grandeur (CHUPEAU 1991). Ce problème se retrouve à un degré moindre pour la valeur de la solubilité de la silice. Ce choix est essentiel car de lui peuvent dépendre les constantes déterminées par la suite. Cependant, il ne peut qu'être arbitraire puisqu'il n'est pas possible de juger a priori de la qualité de telle ou telle constante.

Pour l'hydrolyse des lanthanides, nous avons choisi de travailler avec les constantes recensées par WOOD (1990) qui sont assez généralement acceptées. Tous les résultats obtenus par la suite seront donc assujettis à ce choix initial. D'après ces dernières, les lanthanides ne s'hydroxydent pas dans le domaine de pH de nos expériences.

Les constantes déterminées sur le binaire alumine-silice et la kaolinite dépendent également de la constante de solubilité de la silice choisie dans la littérature. La valeur choisie est extraite de la banque de données de MINEQL (WESTALL et al 1976).

III-3- Cohérence des données

Le modèle théorique que nous utilisons est un modèle thermodynamique. Un des points essentiels à contrôler est donc la qualité de l'équilibre, car le modèle ne peut s'appliquer que quand ce dernier est atteint. Nous avons pu identifier quatre types de cinétiques pouvant intervenir dans un système solution-solide:

- cinétique d'hydratation de la surface du support
- cinétique de fixation des protons
- cinétique de fixation des cations
- cinétique de réarrangement de surface

Tous ces points ont été vérifiés pour chaque système étudié, soit en traçant une courbe classique d'évolution d'une concentration, soit, quand l'étude classique n'est pas possible, en répétant la même expérience après des temps de contact solution-solide croissants jusqu'à l'obtention d'une superposition des courbes. Les durées observées vont de quelques minutes à plus d'un mois, toutes cinétiques confondues. Les détails sont donnés dans la partie expérimentale.

A cette étude de la cinétique, nous pouvons ajouter le cas particulier d'une dégradation éventuelle du support, comme par exemple sa dissolution. Lorsque l'équilibre est atteint, il est possible d'introduire ce facteur dans la définition du système. Une hypothèse supplémentaire doit cependant être faite: cette dissolution est sans effet sur la surface spécifique de l'oxyde.

La description de l'interface que nous utilisons est celle donnée par le modèle à capacité surfacique constante, applicable quand la force ionique est élevée. Nous travaillons donc à force ionique 0.1 $mol.l^{-1}$ imposée par du nitrate de sodium, qui donne le moins d'interférences chimiques et analytiques. La valeur théorique de la capacitance C est égale à 1,2 $F.m^{-2}$ dans un tel milieu.

Les modèles de complexation de surface postulent l'existence d'un nombre fini de sites amphotères de surface. La détermination de ce nombre est donc faite par saturation, et directement dans le milieu d'étude. Elle fait l'objet d'un paragraphe dans le prochain chapitre.

III-4- Définition du système et qualité des mesures

Pour la détermination des constantes de surface, le code FITEQL utilise les grandeurs suivantes:

- concentrations en protons libres en solution (obtenues par titrages potentiométriques du mélange solide-solution)
- concentrations totales en protons introduits (pour la détermination des constantes d'acidité de surface uniquement)
- concentration en Ln^{3+} libres en solution (pour la détermination des constantes de complexation de surface uniquement) (obtenues par spectrophotométrie d'absorption moléculaire)

- surface spécifique de l'oxyde
- capacitance C
- quantité de solide en suspension ($g.l^{-1}$)
- nombre de sites de surface

Il faut noter qu'excepté la capacitance, toutes ces grandeurs sont déterminées expérimentalement. Le résultat de l'ajustement dépend donc beaucoup de la qualité des mesures effectuées, et surtout de celles provenant des dosages potentiométriques. Le code utilisé ne faisant pas de correction de force ionique, nous avons étalonné notre pHmètre en concentration en effectuant préalablement le titrage d'un acide de titre parfaitement connu.

Le système solution-solide étant supposé isolé, il est nécessaire de se référer à une courbe de blanc pour se soustraire aux éventuelles actions du milieu extérieur sur le système, comme par exemple l'adsorption de protons sur la verrerie ou la présence de traces d'acide dans le sel de fond. Le bilan de masse des protons entre surface et solution est alors respecté, et les mesures sont cohérentes avec les hypothèses de départ. De plus, le code de calcul utilise comme état de référence le point où la quantité de sites de surface protonés (SOH_2^+) est égale à la quantité de sites de surface déprotonés (SO^-). Le pH pour lequel cette condition est respectée s'appelle **point de charge nette de surface nulle et est noté pH_{zpc}**.

Cet état de référence correspond pour le code à un ajout nul de H^+ ou de OH^- dans le système, et donc au pH d'un ampholyte pur dans l'eau, qui est, rappelons le, égal à la demi-somme de ses deux pKa. Le pH de départ d'un titrage expérimental est rarement égal au pH_{zpc} car il y a à la surface du solide presque toujours un excès de SO^- ou de SOH_2^+ dû au mode de préparation du solide, quand celui-ci est synthétique, ou à son

lavage, quand celui-ci est naturel et présentant des impuretés. L'élimination de cet excès de SO^- ou de SOH_2^+ est très difficile. Ce problème ne pouvant être résolu par l'utilisation d'une courbe de blanc car étant induit par une composante du système, nous devons déduire l'excès éventuel de SO^- ou de SOH_2^+. Cet excès a pour effet de déplacer latéralement les courbes de titrages, pour lesquelles le point d'ajout nul de base ou d'acide ne correspond plus au point de charge nulle, ce qui est théoriquement le cas pour un ampholyte. Pour une espèce amphotère, la courbe de titrage théorique présente un point d'inflexion qui la sépare en deux parties parfaitement symétriques. Ce point d'inflexion correspond au point de charge nulle. Dans les cas réels, la courbe de titrage est déformée par l'effet du solvant, et ceci d'autant plus fortement que le point de charge nulle s'éloigne de pH=7. Le code FITEQL est capable de déceler ce point d'inflexion sur les courbes réelles, ainsi que la quantité d'acide ou de base ajoutée lui correspondant. Il ne reste donc plus par la suite qu'à déduire cette quantité correspondant à l'excès initial pour obtenir des courbes exploitables.

III-5- Validité des résultats

Tous les résultats acquis sont confrontés à la littérature. Leur cohérence par rapport au modèle et par rapport à la réalité chimique est également testée. De plus une manipulation supplémentaire et indépendante permet de vérifier les stoechiométries des réactions de surface proposées. Cette méthode est décrite plus loin dans le texte (voir page 58).

CHAPITRE II:
PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET METHODE DE CALCUL

NEXT PAGE(S) left BLANK

CHAPITRE II: PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET METHODE DE CALCUL

Le protocole expérimental a été mis au point sur deux solides fréquemment utilisés comme support à l'adsorption et dont les propriétés de surface sont largement étudiées, la goethite et l'hématite. Ceci nous a permis de tester les résultats obtenus. Les cations dont on étudie l'adsorption sont deux lanthanides, l'ytterbium et le lanthane.

Une des autres raisons de l'utilisation de ces cations pour ce travail est la simplicité de leur chimie en solution. En effet, d'après les travaux de WOOD (1990), les espèces hydroxydées des lanthanides sont de concentration négligeable dans le domaine de pH où se produit généralement la sorption (de 5 à 8). Ceci a pour conséquence de simplifier au maximum le système d'étude, l'espèce Ln^{3+} étant alors seule en solution.

Le but de ce protocole expérimental est l'acquisition des paramètres de surface des solides étudiés. Ceci se fait au moyen de manipulations simples, rapides, et dont les résultats peuvent facilement être contrôlés. Elles portent sur les six points suivants:

- caractérisation des solides.
- détermination des paramètres cinétiques du support.
- détermination des paramètres physiques du support.
- détermination des paramètres chimiques du support.
- vérification de la stoechiométrie de surface.
- détermination des effets de force ionique.

I- Description des manipulations

Les manipulations effectuées au laboratoire sont de deux types:

- des titrages acide-base qui permettent d'atteindre la concentration en sites de surface et les constantes d'acidité de surface, et de vérifier la stoechiométrie de surface.
- une étude de la sorption en flacons fermés (batchs) qui permet d'atteindre la stoechiométrie des complexes de surface et les constantes des équilibres mis en jeu.

I-1- Titrages acide-base

Les solutions d'acide, de base et de nitrate de sodium sont préparées à partir de HNO_3, NaOH et $NaNO_3$ Merck.

Pour être dans les conditions d'utilisation du modèle à capacitance constante, nous nous sommes placés à force ionique constante imposée par $NaNO_3$ 0,100 $mol.l^{-1}$. Nous avons préparé pour chaque oxyde deux flacons contenant 50 cm^3 de cette solution en contact avec une quantité fixe de solide, 100mg pour la goethite et 300mg pour l'hématite. Avant de commencer le dosage, nous attendons la stabilisation de $-log[H^+]$ de la suspension, puis nous ajoutons dans le premier flacon de petites quantités de HNO_3 10^{-2} $mol.l^{-1}$, et dans le second de petites quantités de NaOH 10^{-2} $mol.l^{-1}$. $-log[H^+]$ est mesuré après chaque ajout lorsque la variation de la ddp mesurée par les électrodes n'excède pas 0.1 mV par minute. Toutes les mesures sont effectuées dans une enceinte thermostatée à 298K et sous atmosphère d'azote, et les suspensions sont constamment agitées.

Nous pouvons donc tracer les courbes ($-log[H^+]=f($ TOT(H^+): volume de H^+ ajouté)) (figures 4 et 5).

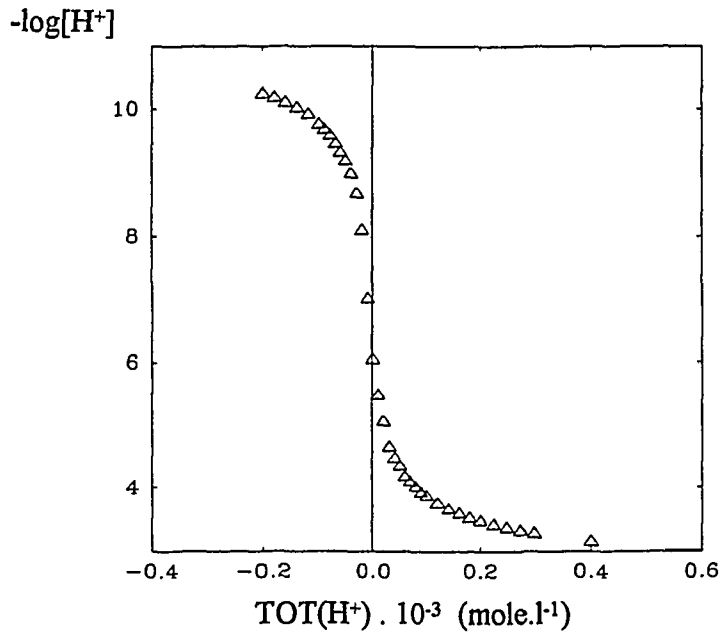


figure 4: titrage acide-base de la goethite

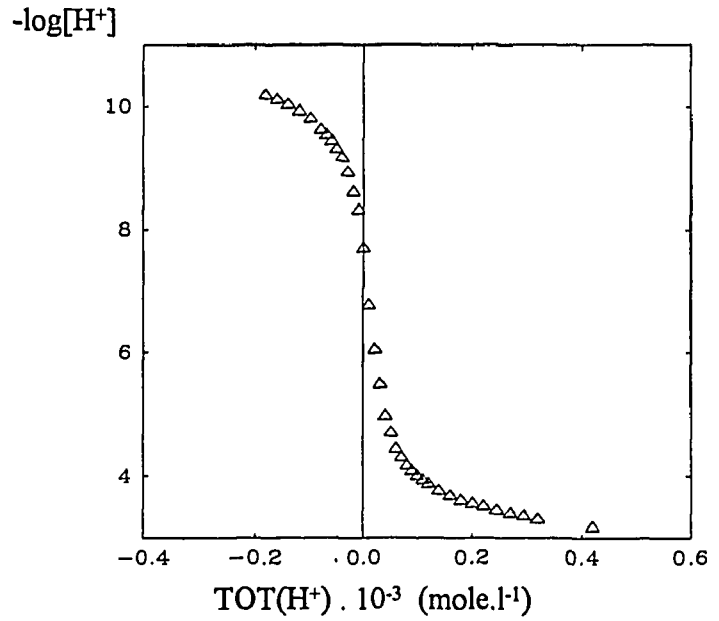


figure 5: titrage acide-base de l'hématite

I-2- Etude de la sorption en batchs

Les solutions mères de $Ln(NO_3)_3$ sont préparées à partir des oxydes Johnson Mattey à 99,99 % et titrées par complexométrie à l'EDTA en présence de xylénol orange.

Chaque courbe de sorption a nécessité la préparation d'une vingtaine de flacons contenant la même quantité de solide et 50 cm^3 de la solution de composition suivante: 10^{-1} mol.l^{-1} de nitrate de sodium, 2.10^{-5} mol.l^{-1} de lanthanide, et une quantité différente de HNO_3 ou de NaOH afin d'obtenir une gamme de -log[H^+] de 4 à 8. Cette manipulation est effectuée pour trois concentrations pondérales en solide différentes afin d'observer un éventuel effet de saturation de la surface. Ces différentes concentrations correspondent aux masses d'oxyde introduites suivantes: 1g, 300mg et 100mg pour la goethite et 3g, 1g et 300mg pour l'hématite. -log[H^+] est mesuré directement dans la suspension, puis la solution est filtrée sur membrane millipore 0,45 µm et enfin la concentration totale en ions Ln^{3+} non-adsorbés est déterminée par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire à 570nm (complexe Ln^{3+} -arsenazo I).

On peut alors tracer les courbes expérimentales (% Ln^{3+} sorbé = f(-log[H^+]))

(figures 6 et 7 pour lanthane et ytterbium sur la goethite et figures 8 et 9 pour lanthane et ytterbium sur l'hématite).

La reproductibilité des mesures a été testée en mesurant la quantité d'ions Ln^{3+} sorbés dans 22 flacons préparés pour le même -log[H^+]. Les erreurs commises étant fonction de -log[H^+], nous nous sommes placés dans la zone de la courbe de sorption où la variation du pourcentage d'ion Ln^{3+} sorbé est la plus grande. Ceci nous a permis dans un premier temps de vérifier la reproductivité de nos mesures , et dans un deuxième temps d'évaluer l'erreur expérimentale maximale sur la détermination du -log[H^+] et sur la détermination du pourcentage d'ions Ln^{3+} sorbé. Les écarts type majorants sont:

$\sigma = 0.06$ pour -log[H^+]

$\sigma = 3$ pour % Ln^{3+} sorbé

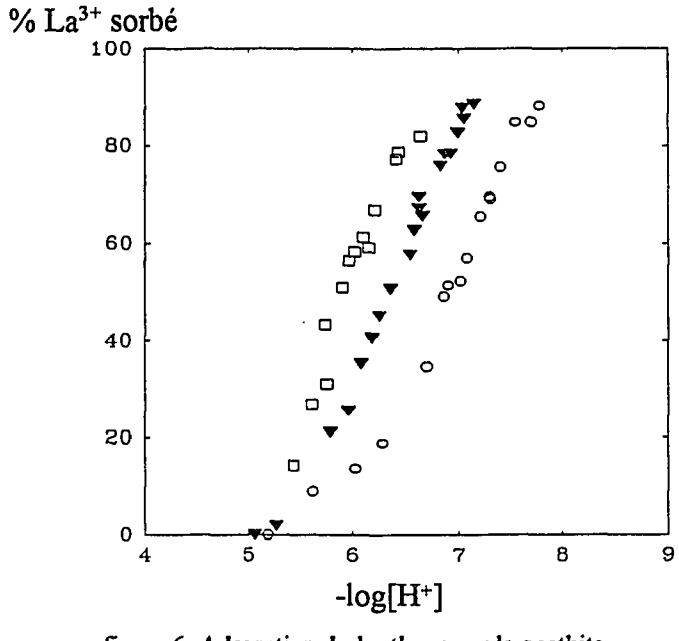


figure 6: Adsorption du lanthane sur la goethite

carrés blancs: pour 1 gramme de goethite

triangles noirs: pour 300mg de goethite

ronds blancs: pour 100mg de goethite

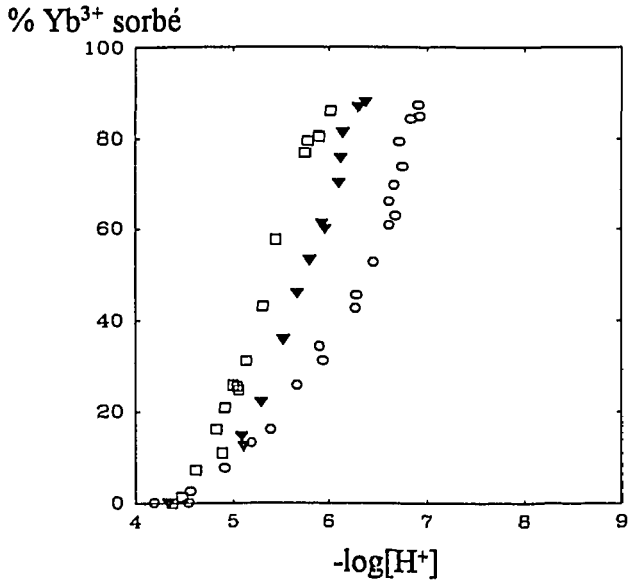


figure 7: Adsorption de l'ytterbium sur la goethite

carrés blancs: pour 1 gramme de goethite

triangles noirs: pour 300mg de goethite

ronds blancs: pour 100mg de goethite

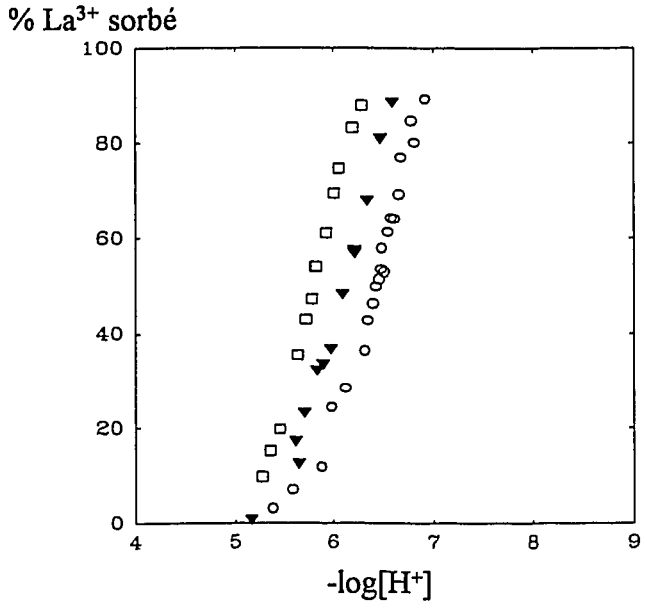


figure 8: Adsorption du lanthane sur l'hématite

carrés blancs: pour 3 grammes d'hématite

triangles noirs: pour 1 gramme d'hématite

ronds blancs: pour 300mg d'hématite

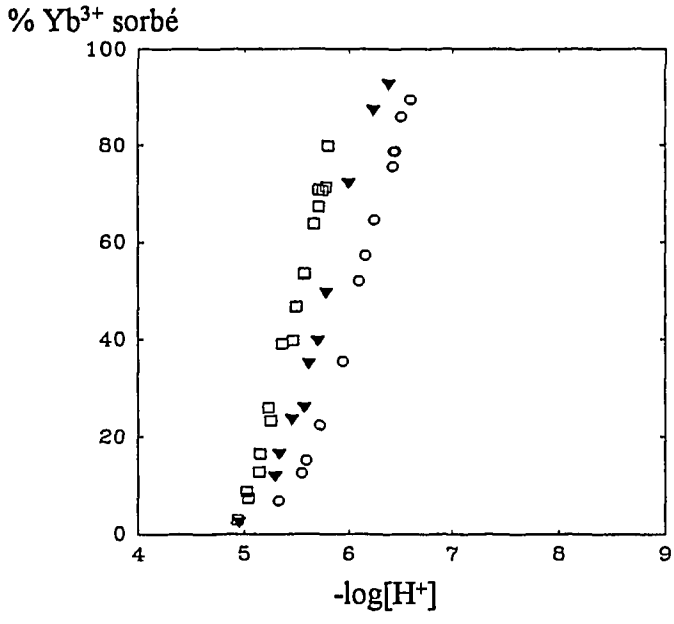


figure 9: Adsorption de l'ytterbium sur l'hématite
carrés blancs: pour 3 grammes d'hématite
triangles noirs: pour 1 gramme d'hématite
ronds blancs: pour 300mg d'hématite

II- Courbes de blanc

II-1- Dosage de la solution de nitrate de sodium (figures 10 et 11)

Sachant qu'on ne mesure que la quantité d'ions H^+ restant en solution, on réalise le titrage acide-base d'une solution dans laquelle on n'ajoute pas d'oxyde mais pour laquelle toutes les autres conditions expérimentales restent les mêmes que celles utilisées pour le titrage acide-base de la suspension. C'est cette solution qui nous sert de blanc. On peut alors connaître par différence entre cette courbe de blanc et la courbe théorique de dilution d'un acide la quantité d'ions H^+ qui ne s'est pas fixée sur la surface de l'oxyde (mais sur les parois du bécher par exemple), ce qui nous permettra de travailler en ne tenant compte que des protons effectivement adsorbés par le solide étudié.

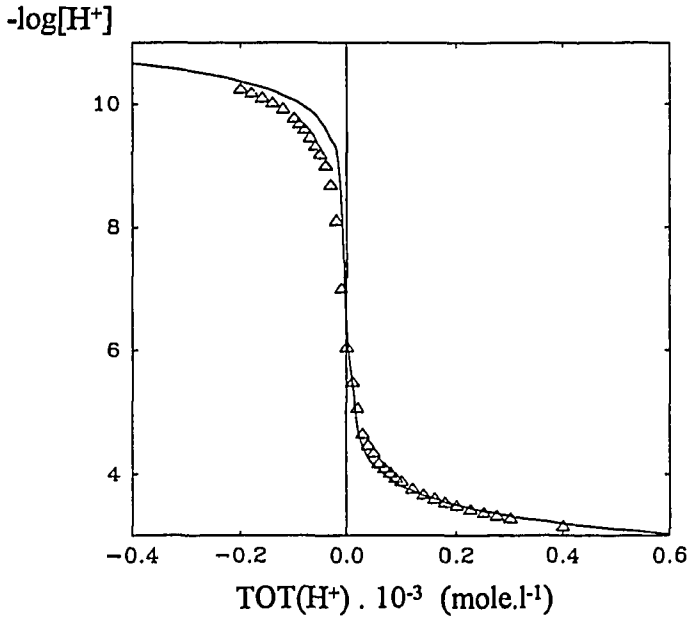


figure 10: Comparaison entre courbe de blanc et courbe de titrage de la goethite

triangles blancs: points expérimentaux

trait plein: courbe de blanc

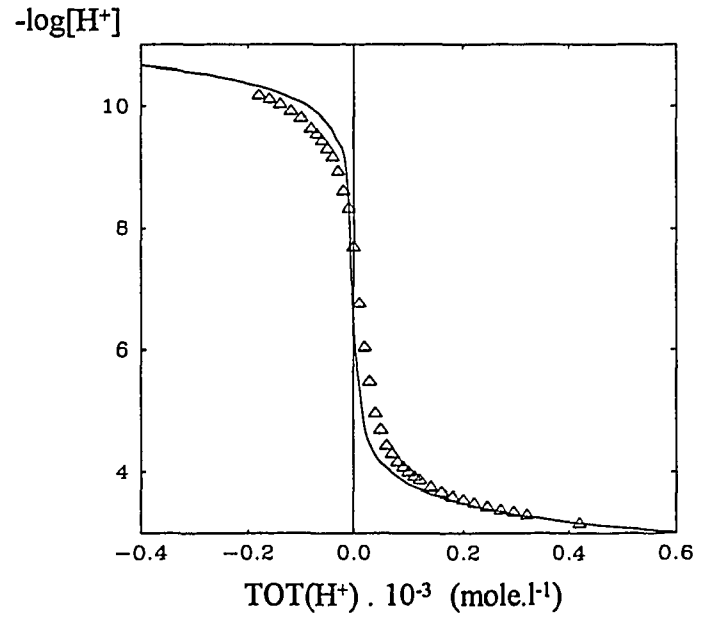


figure 11: Comparaison entre courbe de blanc et courbe de titrage de l'hématite

triangles blancs: points expérimentaux

trait plein: courbe de blanc

II-2- Absorbance de la solution en contact avec l'oxyde sans ajout d'ions.

Pour être sûr de ne mesurer que la quantité de lanthanide en solution et pas celle d'une éventuelle impureté qui serait elle aussi complexée par l'arsénazo (impureté qui viendrait de l'oxyde et qui serait passée en solution), on mesure pour chaque oxyde l'absorbance de la solution en contact avec l'oxyde sans ions Ln^{3+} préparée dans les mêmes conditions expérimentales que celles définies pour obtenir les courbes (%Ln adsorbés = f(-log[H^+])). L'absorbance mesurée peut alors être ramenée à un équivalent de lanthanide en solution. Ensuite, si l'impureté est présente dans le domaine de pH dans lequel absorbent les ions Ln^{3+}, il est possible de laver l'oxyde afin d'éliminer cette impureté. Ceci n'a été nécessaire ni pour l'hématite ni pour la goethite.

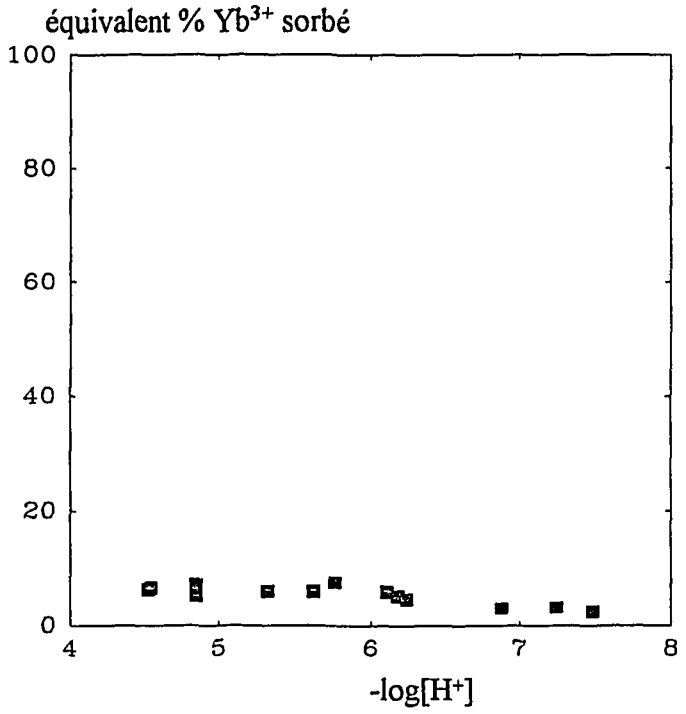


figure 12: Absorbance d'une suspension de goethite sans lanthanide

On peut constater que le bruit de fond est inférieur à l'erreur expérimentale (figure 12). Il n'apparait donc pas utile d'effectuer une correction.

III- Caractérisation des solides

III-1- La goethite

La goethite (α-FeOOH) est un oxyhydroxyde de structure cristalline orthorhombique. Celle que nous avons utilisée est naturelle et provient du cap de la Hève (France). Elle a été lavée à l'eau, séchée, broyée mécaniquement dans un bol d'agate, puis tamisée à 40 µm. Sa structure a été confirmée par l'enregistrement d'un spectre de diffraction X. L'absence d'impureté pouvant passer en solution a été vérifiée dans le domaine de -log[H^+] des expériences.

Sa surface spécifique a été déterminée par méthode B.E.T. d'adsorption d'azote . Elle est égale à 7,5 $m^2 .g^{-1}$.

III-2- L'hématite

L'hématite utilisée (Fe_2O_3 JOHNSON-MATTHEY) est un oxyde, contrairement à la goethite qui est un oxyhydroxyde, et en diffère également par son origine synthétique. Sa structure a été confirmée par l'enregistrement d'un spectre de diffraction X.
Sa surface spécifique, déterminée par méthode B.E.T. d'adsorption d'azote, est égale à 8,5 $m^2 .g^{-1}$.

IV- Détermination des paramètres cinétiques du support.

IV-1- Cinétique d'hydratation des surfaces.

Pour chaque oxyde, on effectue les titrages acide-base d'une suspension dans $NaNO_3$ 0,100 $mol.l^{-1}$ après une agitation de 5 minutes, 1 heure, 1 jour, etc... jusqu'à obtenir des courbes identiques. Lorsque les courbes se superposent, l'avant dernier temps de contact solide-solution testé est considéré comme le temps nécessaire à l'hydratation

de la surface, c'est-à-dire à la formation en surface des groupements hydroxydes intervenant dans les réactions acide-base et dans les réactions de complexation. Pour la goethite, cet équilibre est atteint après un temps de contact de 10 minutes. Pour l'hématite, une heure est nécessaire.

IV-2- Cinétique de fixation des protons.

L'étude de cette cinétique a été faite au cours des titrages acide-base des suspensions. Nous avons constaté que la stabilisation de $-\log[H^+]$ de la suspension après ajout d'acide et de base s'effectue après un temps toujours inférieur à 5 minutes, lorsque la surface du solide a été correctement hydratée avant le commencement du titrage. Nous en avons donc conclu que l'équilibre de fixation des protons est atteint après un temps inférieur à 5 minutes.

IV-3- Cinétique d'adsorption des ions Ln^{3+}.

Après avoir déterminé le temps nécessaire à l'hydratation d'un oxyde, on détermine la vitesse de fixation des ions Ln^{3+} sur une surface hydratée en observant la variation de la quantité de cation fixé en fonction du temps. Ce temps est inférieur à 10 minutes pour les deux supports (figure 13 pour la goethite et figure 14 pour l'hématite).

IV-4- Cinétique de réarrangement de surface.

Cette cinétique, qui a été identifiée comme étant l'étape la plus lente, n'intervient que lorsque les sites de surface sont assez proches pour que puissent exister des interactions entre complexes de surface. Ceci ne peut se produire que lorsqu'un oxyde de densité de sites élevée est proche de la saturation de ses sites de surface par le cation adsorbant. Son étude fera l'objet d'un paragraphe dans le dernier chapitre.

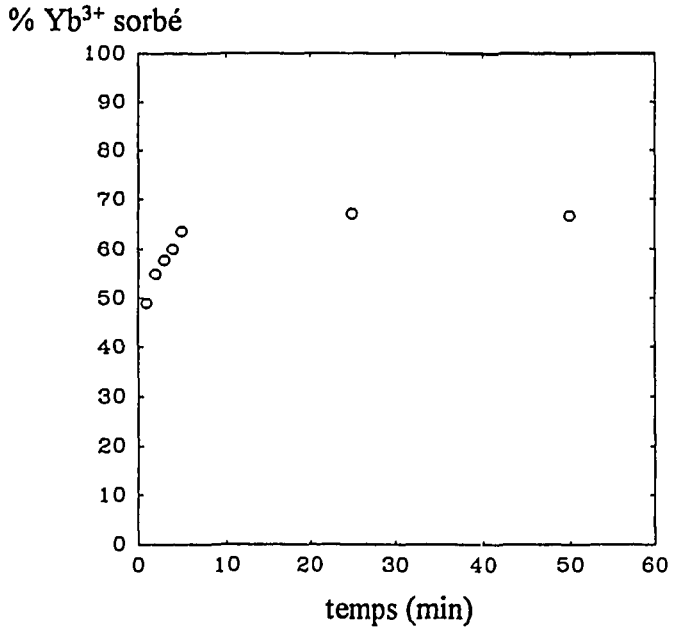


figure 13: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur la goethite

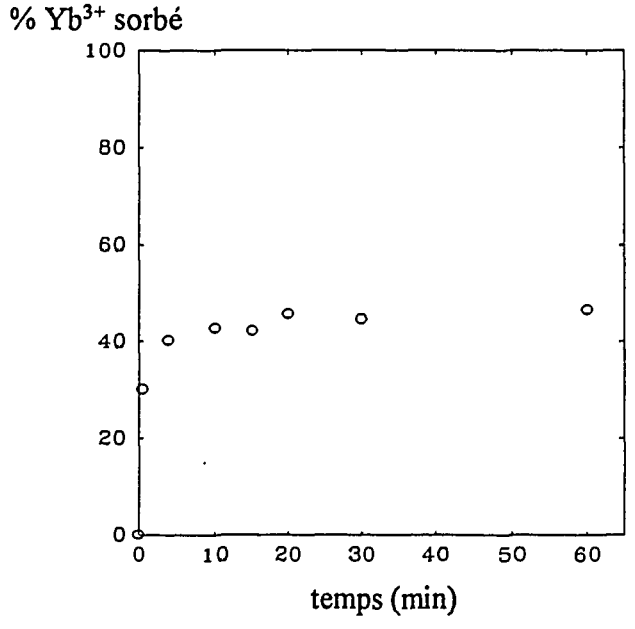


figure 14: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur l'hématite

V- Détermination des paramètres physiques du support.

Nous appelons paramètres physiques d'un solide sa concentration en moles de sites de surface disponibles par litre de suspension ([SOH]), et la densité de sites de surface exprimée en sites par nm^2 (d). Bien que ces grandeurs soient généralement ajustées ou estimées, il est possible de les atteindre expérimentalement, sur la base des hypothèses incluses dans la description théorique que nous utilisons. Pour cela, nous procédons en comparant la courbe de titrage du système solution-solide étudié à celle de la solution de nitrate de sodium. La quantité de protons introduite dans la solution de nitrate de sodium est, aux effets du milieu extérieur au système près, la même que celle qui est mesurée. Par contre, pour la suspension, les ions H^+ ajoutés vont d'abord se fixer sur la surface du solide jusqu'à la saturation de cette dernière. Lorsque cette saturation est atteinte, la quantité de protons ajoutée en plus se retrouve intégralement en solution. Pour n'importe quel ajout effectué après la saturation, la quantité de protons fixés sur la surface est égale à la quantité de protons présents dans la solution de nitrate de sodium à laquelle on enlève la quantité de protons présents en solution dans la suspension. Le raisonnement est le même pour les ions OH^-. Ceci nous permet de déterminer la quantité d'ions H^+ nécessaires à protoner tous les sites de surface ($[H^+]_{sat}$) et la quantité d'ions OH^- nécessaires à déprotoner tous les sites de surface ($[OH^-]_{sat}$) (figure 15 pour la goethite et figure 16 pour l'hématite).

On constate sur les figures 15 et 16 que $[H^+]_{sat}$ et $[OH^-]_{sat}$ sont différentes. Ceci montre qu'au point de départ des titrages acide-base, il existe à la surface de l'oxyde un excès d'ions H^+ égal à $\frac{1}{2}([OH^-]_{sat}-[H^+]_{sat})$. Ceci est très important et met en lumière un problème souvent rencontré lors de la modélisation des propriétés acide-base des surfaces d'oxyde. En effet, les surfaces d'oxyde étant considérées comme amphotères, on apparente leur comportement à celui d'un ampholyte en solution. Le pH d'une telle espèce en solution étant égal à la demi-somme de ses pKa, la tentation est grande de supposer qu'on obtient le pH de charge nulle de surface lorsque l'on place un oxyde dans l'eau. Ceci serait oublier qu'un oxyde est un solide, qu'il ne se comporte donc pas comme une espèce en solution, et qu'il n'est pas par lui même capable d'émettre des protons en solution. Ces protons ne peuvent provenir que de la solution en contact avec la surface d'oxyde. Cette dernière ne peut donc pas imposer un pH à la solution, mais c'est au contraire le pH de la solution qui impose la stoechiométrie de surface, d'où la différence entre $[H^+]_{sat}$ et $[OH^-]_{sat}$. Quand l'oxyde est mis en suspension, sa surface est chargée soit négativement (excès de SO^-), soit positivement (excès de SOH_2^+) selon que le point de

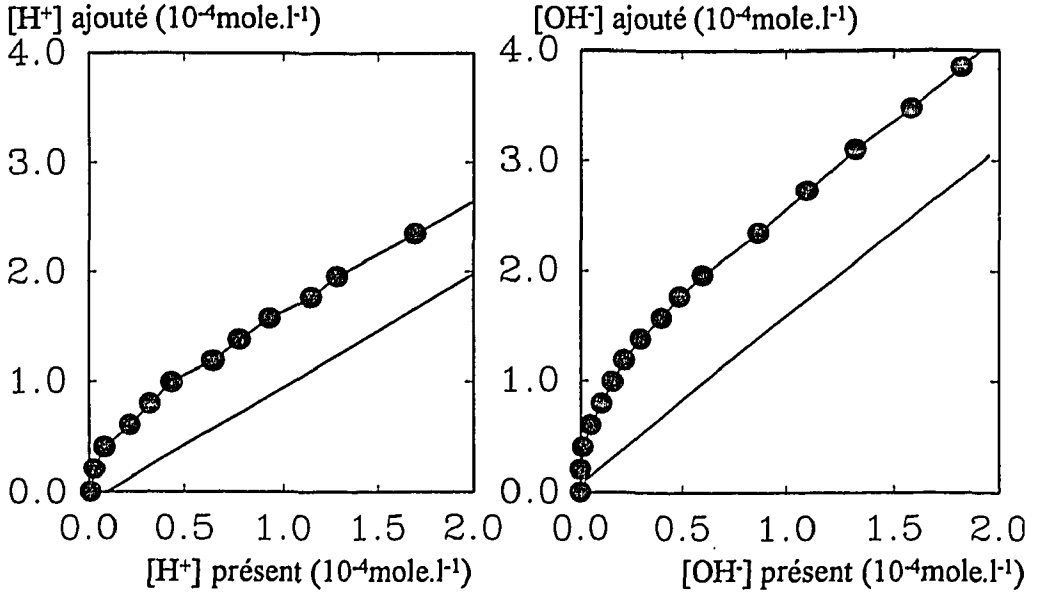


figure 15: Saturation de la surface de la goethite par H^+ et OH^-
ronds noirs: solide en suspension
traits pleins: solution seule

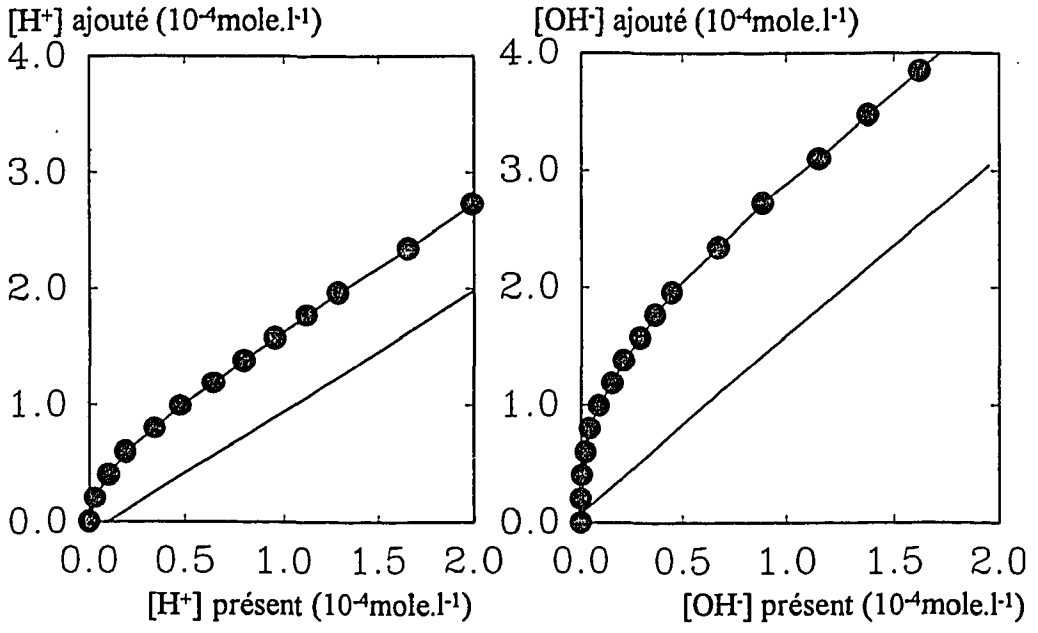


figure 16: Saturation de la surface de l'hématite par H^+ et OH^-
ronds noirs: solide en suspension
traits pleins: solution seule

charge nulle est inférieur ou supérieur à 7. La valeur du pH de la suspension d'oxyde peut s'éloigner de la valeur 7 selon le mode de préparation ou le mode de lavage de l'oxyde. En effet, il peut rester dans l'oxyde des traces d'acide ou de base qui sont libérées au cours de la mise en suspension. Lorsque la surface est parfaitement lavée, le pH de la suspension est égal à 7. Le point de départ d'un titrage n'est donc pratiquement jamais égal au point de charge nulle.

Partant de l'hypothèse que les surfaces d'oxydes sont amphotères, nous pouvons écrire:

$$[SOH] = \frac{[H^+]_{sat} + [OH^-]_{sat}}{2}$$

ce qui nous permet de connaître la concentration en moles de sites par litre: [SOH] = 4,5 . 10^{-5} mole de sites.l^{-1} pour la goethite et [SOH] = 5,2 . 10^{-5} mole de sites.l^{-1} pour l'hématite.

Nous possédons désormais tous les éléments nous permettant d'atteindre la densité en sites de surface par nm^2. En effet nous pouvons écrire:

$$d = \frac{[SOH].N}{A.S.(10^9)^2}$$

avec:
N : nombre d'Avogadro
A : quantité de solide en grammes dans un litre de suspension
S : surface spécifique du solide en $m^2 .g^{-1}$

Nous obtenons ainsi une densité de sites égale à 1,8 sites.nm^{-2} pour la goethite et égale à 0,6 sites.nm^{-2} pour l'hématite.

Nous avons confronté ces résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs. Les valeurs des densités de sites varient dans la littérature entre 0,2 (GIRVIN et al 1991) et 200

sites.nm^{-2} (BALISTRIERI and MURRAY 1982), toutes surfaces d'oxyde confondues. D'après HAYES et al (1991), ces valeurs devraient plutôt se trouver dans un intervalle de 2 à 20 sites.nm^{-2} , et DAVIS and KENT (1990) proposent une fourchette de 1 à 7 sites.nm^{-2}, avec une valeur moyenne égale à 2,31 sites.nm^{-2} . Quant à nous, nous proposons la restriction suivante: pour des raisons d'encombrement stérique, il est impossible de mettre plus de 10 atomes en une seule couche sur un nm^2 de surface d'oxyde.

La différence entre les valeurs déterminées dépend de la méthode utilisée. La méthode d'échange de tritium donne généralement les plus grandes valeurs, le titrage à pH constant les plus petites, et l'ajustement numérique à partir de données de sorption fournit des densités de sites proches de 10 sites.nm^{-2} . Nous avons utilisé quant à nous une méthode basée sur des titrages acide-base, celle qui nous semblait être la plus cohérente avec le modèle théorique choisi.

Nous pouvons remarquer que la densité de sites de l'hématite est trois fois plus petite que celle de la goethite. Nous pouvons ainsi observer l'incidence de la variation de ce paramètre sur la sorption des lanthanides en comparant le comportement de ces deux solides.

VI- Détermination des paramètres chimiques du support.

Nous appelons paramètres chimiques du solide ses deux constantes d'acidité de surface ainsi que les constantes de complexation de surface associées au cation sorbé. Ces constantes sont toutes calculées grâce au code de calcul FITEQL.

VI-1- Constantes d'acidité de surface

Pour la détermination des constantes d'acidité de surface, le code FITEQL utilise les paramètres physiques du solide déterminés expérimentalement, la capacitance C et les résultats corrigés des titrages acide-base. Les constantes intrinsèques d'acidité se rapportant aux hydroxydes de surface sont définies dans le code par:

$$SOH_2^+ \rightleftharpoons SOH + H^+ \qquad Ka_{1.-1.0}$$
$$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+ \qquad Ka_{1.1.0}$$

où $Ka_{1.-1.0}$ et $Ka_{1.1.0}$ sont les constantes des équilibres décrits.

Le rôle de l'opérateur est dans un premier temps de définir correctement le système étudié, dans un deuxième temps d'introduire des données vérifiées et correspondant bien à ce qui est demandé par le progamme, et enfin dans un troisième temps de donner une valeur fictive et pas trop éloignée de la réalité aux deux constantes d'acidité $Ka_{1.-1.0}$ et $Ka_{1.1.0}$. Le travail du code de calcul est, en partant des valeurs fictives des constantes d'acidité, de modifier ces valeurs jusqu'à ce que la courbe de titrage théorique, calculée grâce au modèle inclus dans le code, coïncide avec la courbe de titrage expérimentale à un critère de qualité près. Lorsque ce critère de qualité est atteint, les valeurs des constantes trouvées par le code correspondent au meilleur accord entre réalité et modèle utilisé (figures 17 et 18). Ces valeurs sont les suivantes:

pour la goethite: $pKa_{1.-1.0(int)} = 5,69 \pm 0,08$ et $pKa_{1.1.0(int)} = 8,12 \pm 0,08$ (F = 11)

pour l'hématite: $pKa_{1.-1.0(int)} = 6,38 \pm 0,04$ et $pKa_{1.1.0(int)} = 9,81 \pm 0,07$ (F =14)

Le pH_{zpc} (point de charge nulle) peut être calculé de la façon suivante:

$$pH_{zpc} = \frac{pKa_{-1.-1.0(int)} + pKa_{-1.1.0(int)}}{2}$$

ce qui nous permet de trouver un pH_{zpc} égal à 6,9 pour la goethite et égal à 8.1 pour l'hématite. Alors que la littérature (DAVIS 1977, YATES 1975, RYDEN et al 1977, SWALLOW 1978, TIPPING 1981, KINNIBURGH et al 1975, PIERCE and MOORE 1980, DEMPSEY and ZINGER 1980, HSI and LANGMUIR 1985) est généralement unanime sur la valeur du pH_{zpc} de l'hématite (compris entre 7,9 et 8,2), il n'en est pas de même pour celui de la goethite, comme le montre le tableau I qui recense les valeurs des pH_{zpc} et constantes d'acidité de surface de la goethite que l'on trouve dans la littérature.

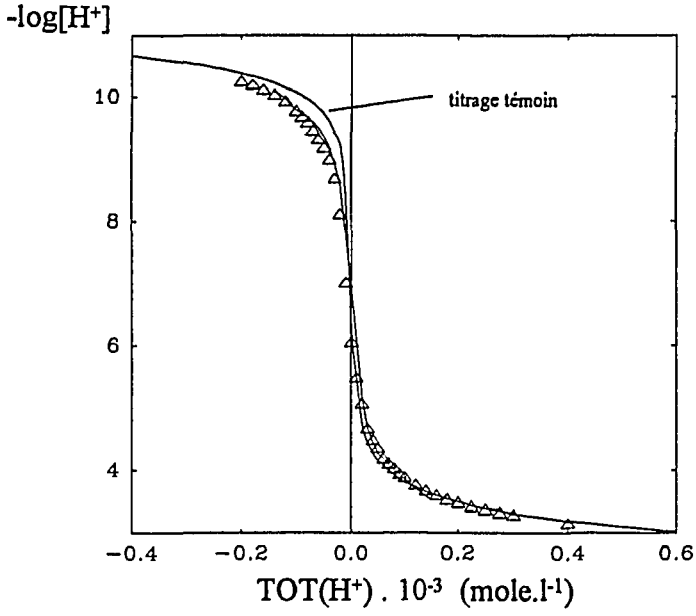


figure 17: Titrage acide-base de la goethite: courbes expérimentale (triangles blancs) et calculée (trait plein)

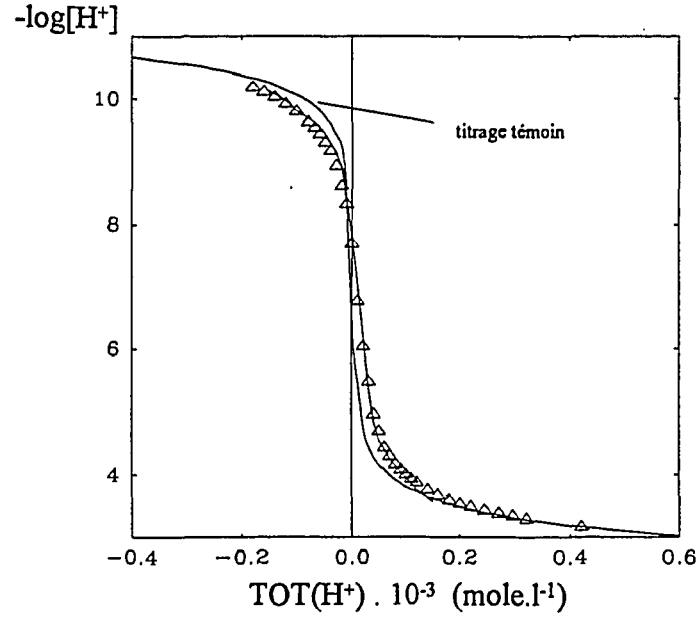


figure 18: Titrage acide-base de l'hématite: courbes expérimentale (triangles blancs) et calculée (trait plein)

TABLEAU I

référence	pKa_1	pKa_2	pH_{zpc}
Yates (1975)	4.2	10.8	7.5
Hayes et al (1988)	5.80	11.10	8.45
James and Sparks (1982) / Sposito (1984)			7.3
Atkinson et al (1972)	7.47	9.51	7.3
Lövgren et al (1990)			8.4
Braun (1987)			6.5
Gast (1977)	4.3	9.8	6.9
Zhang and Sparks (1990)			7.05
Forbes et al (1976)			7.6
Baliestrieri and Chao (1987)	5.6	9.5	7.7
Baliestrieri and Murray (1982)	6.40	9.25	7.5
Sigg and Stumm (1980)			7.8
Machesky and Anderson (1986)			8.0
Hunter et al (1988)	4.9		7.1
Hingston et al (1968)			7.8
Van Geen et al (1994)			8.9
cette étude			6.9

Ce tableau I montre la particularité des résultats obtenus sur la goethite: nous observons ici une variation d'environ 2 unités log entre la plus petite et la plus grande valeur de pH de charge nulle. Certains auteurs (HIEMSTRA and VAN RIEMSDIJK 1991) proposent quant à eux des valeurs proches de 10.

Les goethites utilisées pour ces travaux ont toutes été synthétisées en milieu basique. A notre connaissance, seul JEANROY (1983) et BRAUN (1987) utilisent une techique de lavage consistant à dialyser les suspensions contre de l'eau déminéralisée afin d'éliminer le surplus d'ions OH^- pouvant se trouver sur la surface, les autres méthodes de lavage, exepté le lavage par l'éthanol, s'avérant inefficaces. Une mauvaise élimination des ions OH^- peut donc expliquer la variation des valeurs du pH qui dépendent ainsi de la préparation de la goethite (SIGG and STUMM 1980) et de la méthode de lavage utilisée. Les mêmes causes peuvent également expliquer les différences observées sur les valeurs des constantes d'acidité de surface, ces valeurs étant alors déterminées grâce à une courbe de titrage qui ne serait pas calée sur la valeur du point de charge nulle.

Ce type de problème dû à l'utilisation d'une goethite synthétisée en présence de base forte a été évité en travaillant sur une goethite naturelle.

VI-2- Constantes de complexation de surface

Pour la détermination des constantes de complexation de surface, le code FITEQL utilise les paramètres physiques du solide déterminés expérimentalement, la capacitance C, les constantes d'acidité de surface calculées précédemment et les résultats de la sorption en flacons. Le rôle de l'opérateur est cette fois-ci légèrement différent. Il doit toujours s'appliquer à bien définir le système et à tester la cohérence des données introduites dans le code, mais il doit en plus proposer lui même la stoechiométrie de la réaction de surface. Nous avons donc testé des complexes différents. Le meilleur ajustement des données tient compte de la combinaison des réactions suivantes:

$$SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons SOHLn^{3+} \qquad K_{0.1.1}$$

$$SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons SOLn^{2+} + H^{+} \qquad K_{1.1.1}$$

$$H_2O + SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons SOLn(OH)^{+} + 2\,H^{+} \qquad K_{2.1.1}$$

$$2\,H_2O + SOH + Ln^{3+} \rightleftharpoons SOLn(OH)_2 + 3\,H^{+} \qquad K_{3.1.1}$$

Les mécanismes proposés rendent compte d'une libération de protons accompagnant la sorption de cations déjà observée par de nombreux auteurs (JAMES and HEALY 1972, HOHL and STUMM 1976, KINNIBURGH 1983, BENJAMIN and LECKIE 1982).

Le processus de calcul restant le même pour les constantes de complexation de surface que pour les constantes d'acidité de surface, le code ajuste les valeurs des constantes $K_{0.1.1}$, $K_{1.1.1}$, $K_{2.1.1}$ et $K_{3.1.1}$ de façon à ce que la courbe de sorption calculée et la courbe de sorption expérimentale se superposent.

Les constantes $K_{0.1.1}$, $K_{1.1.1}$, $K_{2.1.1}$ et $K_{3.1.1}$ correspondant aux meilleurs ajustements sont rassemblées dans les tableaux II, III, IV et V. Les courbes (% Ln^{3+}sorbé = f(pH)) calculées grâce à ces valeurs sont présentées figures 19, 20, 21 et 22.

Le rapport R = $[Ln^{3+}]/[SOH]$ apparaissant dans les tableaux est inversement proportionnel à la quantité de solide en suspension. Il rend compte du degré de saturation de la surface.

Lorsqu'une valeur de constante n'est pas reportée dans les tableaux, c'est que le complexe de surface associé à cette constante n'est pas pris en compte pour expliquer la sorption totale du cation.

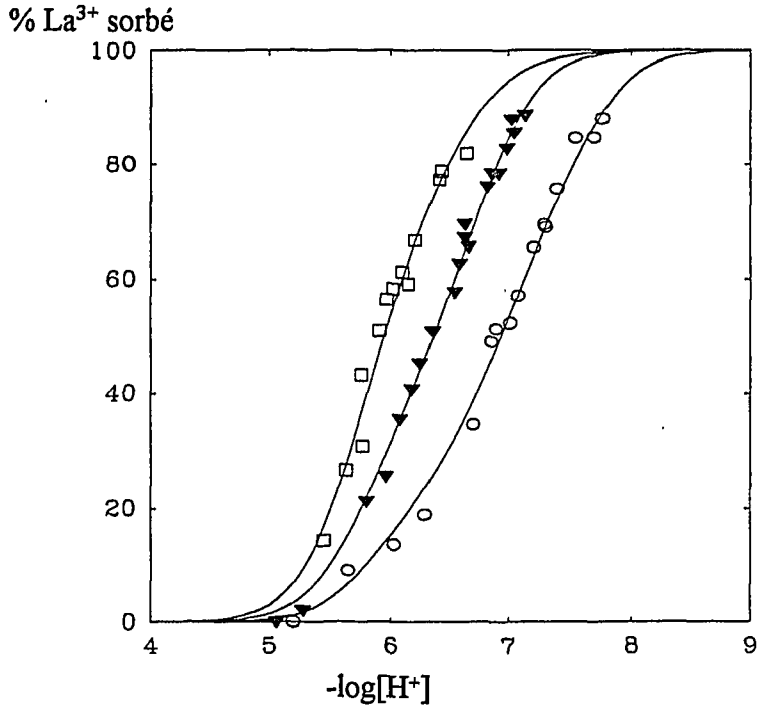


figure 19: Adsorption du lanthane sur la goethite: courbes expérimentales et calculées

carrés blancs: pour 1 gramme de goethite

triangles noirs: pour 300mg de goethite

ronds blancs: pour 100mg de goethite

TABLEAU II

	goethite + La^{3+}			
R constantes	0.40	0.12	0.04	erreur
$logK_{0.1.1(int)}$		5.41	5.30	0.02
$logK_{1.1.1(int)}$	-0.92	-1.34		0.07
$logK_{2.1.1(int)}$	-9.16			0.03
$logK_{3.1.1(int)}$				
F	9.6	4.4	11.4	

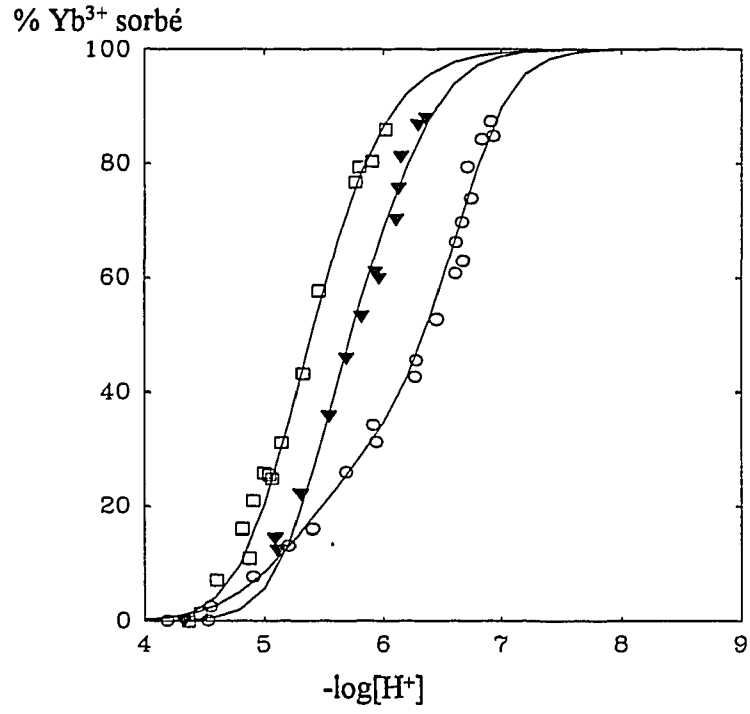


figure 20: Adsorption de l'ytterbium sur la goethite: courbes expérimentales et calculées

carrés blancs: pour 1 gramme de goethite

triangles noirs: pour 300mg de goethite

ronds blancs: pour 100mg de goethite

TABLEAU III

	goethite + Yb^{3+}			
R constantes	0.40	0.12	0.04	erreur
$logK_{0.1.1(int)}$	7.17	6.46	6.30	0.02
$logK_{1.1.1(int)}$	0.2	-0.4		0.2
$logK_{2.1.1(int)}$	-7.6	-7.5		0.1
$logK_{3.1.1(int)}$	-16.1			0.5
F	13.5	5.9	4.5	

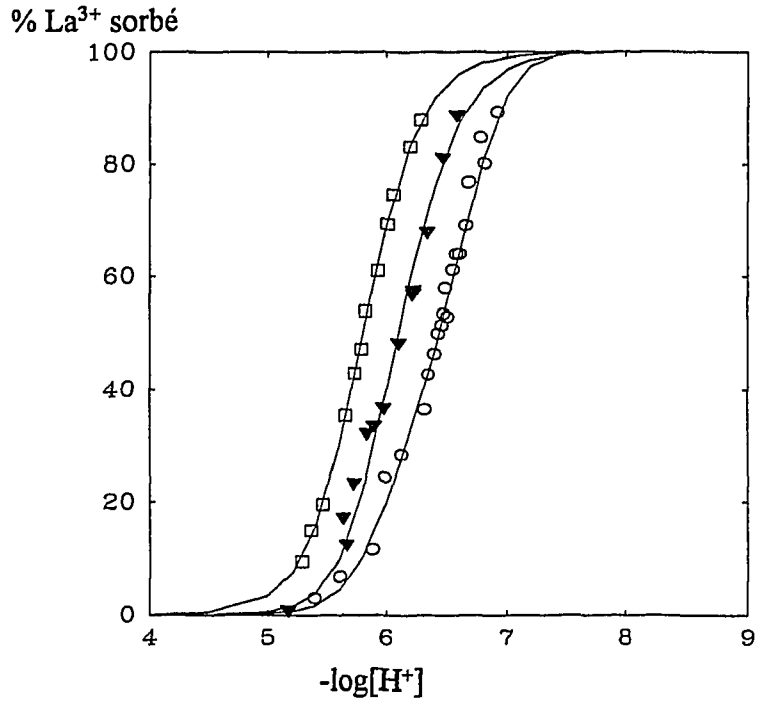


figure 21: Adsorption du lanthane sur l'hématite: courbes expérimentales et calculées

carrés blancs: pour 3 grammes d'hématite

triangles noirs: pour 1 gramme d'hématite

ronds blancs: pour 300mg d'hématite

TABLEAU IV

	hématite + La^{3+}			
R constantes	0.40	0.12	0.04	erreur
$logK_{0.1.1(int)}$			5.20	0.2
$logK_{1.1.1(int)}$	-0.8	-1.0	-1.1	0.2
$logK_{2.1.1(int)}$	-9.0	-8.9		0.4
$logK_{3.1.1(int)}$	-15.7			0.3
F	4.5	7.9	3.9	

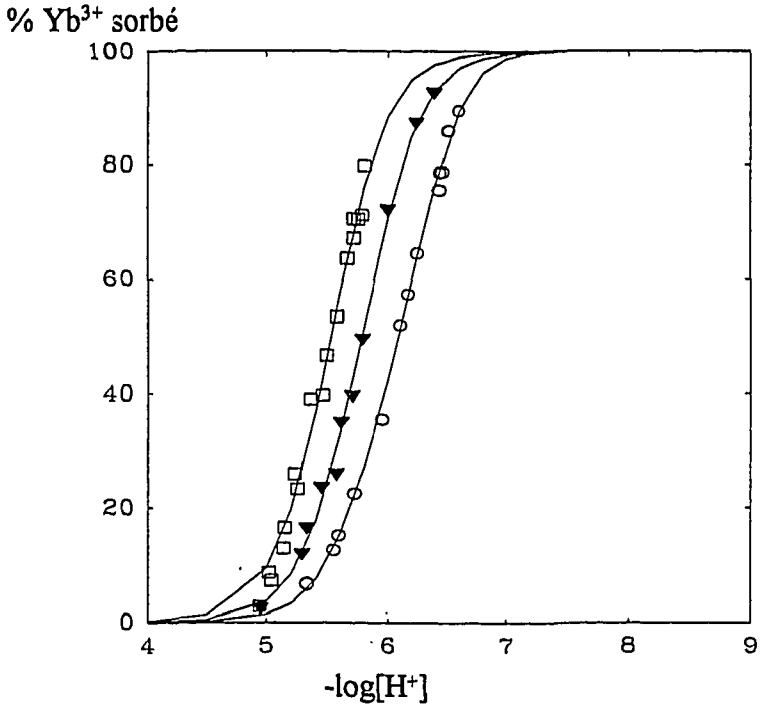


figure 22: Adsorption de l'ytterbium sur l'hématite: courbes expérimentales et calculées

carrés blancs: pour 3 grammes d'hématite

triangles noirs: pour 1 gramme d'hématite

ronds blancs: pour 300mg d'hématite

TABLEAU V

	hématite + Yb^{3+}			
R constantes	0.40	0.12	0.04	erreur
$logK_{0.1.1(int)}$	5.6	5.6	5.50	0.2
$logK_{1.1.1(int)}$	-0.3	-0.5	-0.5	0.3
$logK_{2.1.1(int)}$	-7.6	-7.8		0.4
$logK_{3.1.1(int)}$	-14.9			0.8
F	3.0	1.7	4.4	

Dans l'interprétation des courbes de sorption, on remarque que lorsque le rapport $R = [Ln^{3+}]/[SOH]$ est faible, la variation de la charge totale de la surface est globalement négligeable quand on passe d'un complexe de surface chargé 3+ à un complexe de surface de charge nulle. La différence de potentiel entre la surface et la solution (Ψ), dépendant de cette charge totale de surface, ne varie que très peu et les constantes apparentes de formation des complexes de surface ($K_{s.q.r}$) suivent le même ordre que les constantes $K_{s.q.r(int)}$: le complexe de surface $SOHLn^{3+}$, qui est chimiquement la plus stable des 4 formes complexes de surface proposées se forme prioritairement.

Par contre, lorsque R se rapproche de 1, la formation de $SOHLn^{3+}$ provoque l'accumulation de charges positives à la surface de l'oxyde, entraînant une variation importante de Ψ . Ψ augmente avec la charge de surface, $K_{s.q.r}$ décroit, l'ordre des valeurs des constantes apparentes finit par s'inverser et les complexes de surface de charge inférieure commencent à se former. Ceci a pour effet d'élargir la zone de pH où l'on observe la sorption en repoussant la valeur du pH à laquelle la totalité des ions Ln^{3+} est fixée vers les pH basiques.

Cette hypothèse sera justifiée par une expérience supplémentaire et indépendante qui nous permet d'atteindre pour différents R le nombre de protons libérés pour un cation fixé. Cette expérience est décrite dans le prochain paragraphe.

La première observation que l'on peut faire en examinant les tableaux II, III, IV et V ci-dessus est que l'ion Yb^{3+}, plus acide que l'ion La^{3+}, forme des complexes de surface plus stables, comme cela se produit en solution. Ensuite, lorsque l'on regarde horizontalement le tableau II, on s'aperçoit que la valeur de $K_{0.1.1(int)}$ de la goethite varie fortement quand R passe de 0,12 à 0,40. On observe la même variation, à un degré moindre, pour $K_{-1.1.1(int)}$.

Cette évolution des constantes avec R avait également été notée par DITORO et al 1986, DZOMBAK and MOREL 1986, HONEYMAN 1984 et O'CONNOR and CONNOLY 1980. Or, par définition, une constante chimique intrinsèque ne dépend que de la nature des espèces mises en jeu: les constantes $K_{0.1.1(int)}$ et $K_{-1.1.1(int)}$ calculées pour la goethite sont donc des pseudo-constantes intrinsèques . Nous les noterons désormais K^*_{int} et nous écrirons:

$$\text{Log } K^*_{int} = \text{Log } K_{int} + f(R)$$

Cette relation permet d'écrire l'énergie libre de fixation d'un ion sur une surface comme la somme de trois termes, conformément à ce que propose SVERJENSKY

(1993).

L'existence de cette fonction f(R) n'est pas la conséquence d'interactions surface-solution déjà prises en compte par FITEQL. Elle pourrait être dûe à des interactions de type coulombien à courte distance entre complexes de surface, que nous appellerons interactions latérales (CHUPEAU 1991). Cette hypothèse, émise par BENJAMIN and LECKIE (1981a) puis aussitôt rejetée, a été reprise par BENJAMIN and LECKIE (1981b) et ZHANG and SPARKS (1990) à propos de complexes anioniques de surface. Elle expliquerait le fait que f(R) soit plus importante pour le complexe de surface $SOHYb^{3+}$ que pour $SOYb^{2+}$. Ces interactions latérales feront, dans le prochain chapitre, l'objet d'une étude plus complète sur une autre surface d'oxyde: l'alumine, et pourraient être à l'origine de l'existence de réarrangements structuraux à la surface des oxydes (YATES 1975) et des différences de cinétique observées quand R varie (DZOMBAK and MOREL 1986, DZOMBAK et al 1987 et DZOMBAK and MOREL 1990, KURBATOV et al 1951, VAN RIEMSDIJK and LYKLEMA 1980, FARLEY et al 1985, DAVIS et al 1987 et FULLER and DAVIS 1987) .

Lorsque l'on regarde horizontalement les tableaux IV et V, on s'aperçoit que les valeurs de $K_{p.q.r}$ de l'hématite ne varient pas, aux erreurs près, en fonction de R, c'est à dire du degré de saturation de la surface. Ceci n'est pas toujours le cas comme nous avons pu le noter pour la goethite. Il apparait donc que dans le cas de l'hématite, ces interactions n'interviennent pas. Pour confirmer cela, nous avons étudié l'évolution de la concentration en lanthane en solution et du pH dans des suspensions contenant les mêmes quantités d'oxyde (300mg dans 50 cm^3 de solution) et de lanthane (2.10^{-5} $mole.l^{-1}$), et ayant le même pH initial. Cette évolution est illustrée par la figure 23.

Nous pouvons alors remarquer que:

- la cinétique de fixation de l'ion La^{3+} est rapide: tout le lanthane pouvant être sorbé l'est au bout de 15 minutes de contact avec le solide.
- la valeur de $-\log[H^+]$ de la solution en contact avec l'oxyde diminue d'abord rapidement. Cette évolution est dûe à la formation des complexes de surface qui s'accompagne d'une libération de protons dans la solution. Ensuite, $-\log[H^+]$ se stabilise.

Les interactions latérales étant les plus fortes quand la distance entre complexes de surface est la plus faible, leur effet devrait se manifester quand le maximum de lanthane est fixé. Cette manifestation étant soit une évolution du pH, soit une évolution de la quantité de lanthane sorbé, on peut dire que les interactions latérales n'interviennent pas dans le système étudié.

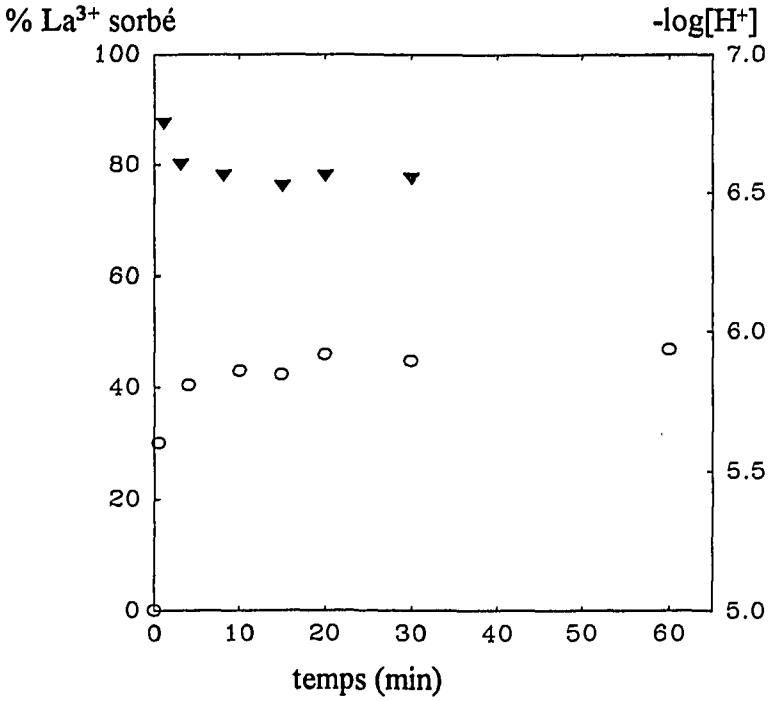


figure 23: Evolution de la concentration en lanthane en solution (ronds blancs) et de -log[H^+] (triangles noirs) dans un mélange hématite-solution de nitrate de sodium-lanthane

Cette hypothèse se confirme lorsque l'on observe les courbes (% La^{3+} sorbé) = f(t,pH) pour R égal à 0,40 (figure 24): les courbes n'évoluent pas, même après un temps de contact de 21 heures. Nous pensons que l'explication de ce comportement de notre hématite vis à vis du temps de contact et du degré de saturation de la surface se trouve dans la valeur de sa densité de sites. Celle-ci, très faible (0,6 site.nm^{-2}), ne permet pas aux complexes de surface d'être suffisamment proches pour que des interactions latérales se produisent.

VII- Vérification de la stoechiométrie de surface.

Cette vérification se fait au moyen d'une expérience **indépendante** qui nous permet d'atteindre le nombre moyen de protons libérés au cours de la fixation d'un cation. Cette nouvelle expérience consiste en un titrage d'une suspension de solide dans

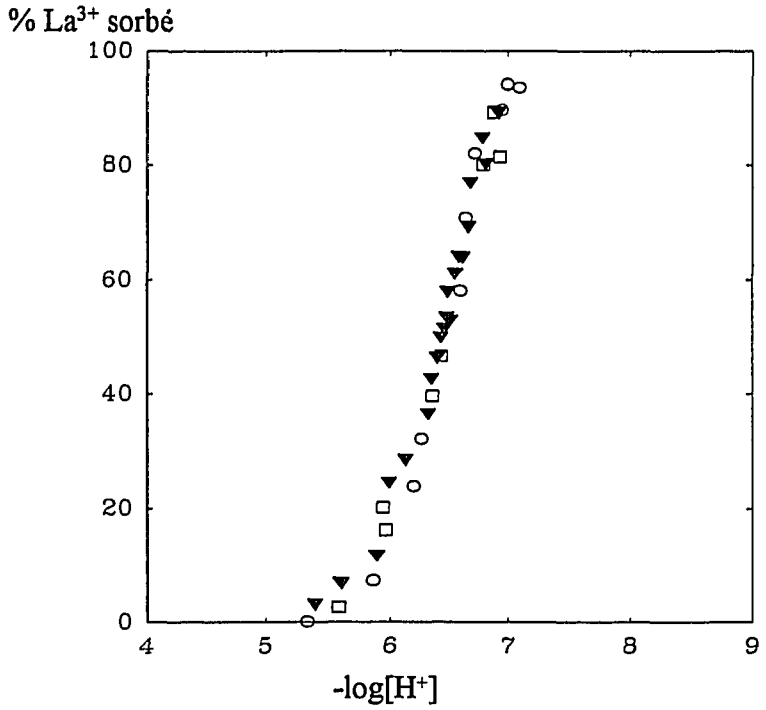


figure 24: Adsorption du lanthane sur l'hématite: évolution des courbes en fonction du temps de contact solide-solution.

triangles noirs: 1 heure de contact

ronds blancs: 2 heures de contact

carrés blancs: 21 heures de contact

une solution contenant du nitrate de sodium **et 2.10^{-5} mole.l^{-1} de lanthanide**. Le mélange est amené par ajout d'acide nitrique à un -log[H^+] proche de 4. Ensuite, nous procédons à de petits ajouts de soude jusqu'à atteindre un -log[H^+] égal à 9,5. Puis, en normalisant cette courbe à la courbe de titrage de la suspension ne contenant pas de lanthanide, nous pouvons atteindre le nombre de protons libérés au cours de la sorption. Pour cela, nous écrivons:

$$[Ln^{3+}]_{sorbé} = [SOHLn^{3+}] + [SOLn^{2+}] + [SOLn(OH)^{+}] + [SOLn(OH)_2]$$

et:

$$[SOHLn^{3+}] = \alpha\,[Ln^{3+}]_{sorbé}$$
$$[SOLn^{2+}] = \beta\,[Ln^{3+}]_{sorbé} \qquad \text{avec } \alpha + \beta + \gamma + \delta = 1$$
$$[SOLn(OH)^{+}] = \gamma\,[Ln^{3+}]_{sorbé} \qquad \text{et } \alpha, \beta, \gamma, \delta = f(R, pH)$$
$$[SOLn(OH)_2] = \delta\,[Ln^{3+}]_{sorbé}$$

Nous pouvons également définir:

N_s : nombre moyen de protons échangés par site de surface
et N_c : nombre moyen de protons échangés par ion Ln^{3+} sorbé

avec:

$$N_s = \frac{[H^+]_{\text{total ajouté}} - [H^+]_{\text{libre}}}{[SOH]_{\text{total}}}$$

et:

$$N_c = N_s \cdot \frac{[SOH]_{\text{total}}}{[Ln^{3+}]_{\text{total}}} \cdot \frac{[Ln^{3+}]_{\text{total}}}{[Ln^{3+}]_{\text{sorbé}}}$$

Remarque:

$\frac{[Ln^{3+}]_{\text{total}}}{[Ln^{3+}]_{\text{sorbé}}}$ tend vers 1 quand le pH augmente et N_c tend vers $\frac{N_s}{R}$ quand l'ytterbium est totalement sorbé.

La variation de N_s et de N_c en fonction de R et du pH est illustrée figures 25 et 26 pour les mélanges solution-goethite et solution-goethite-lanthanide (25 lanthane et 26 ytterbium) et figures 27 et 28 pour les mélanges solution-hématite et solution-hématite-lanthanide (27 lanthane et 28 ytterbium). N_c représente la différence entre N_s mesuré pour le mélange solution-solide et N_s mesuré pour les mélanges solution-solide-ytterbium divisée par R. La valeur de N_c obtenue lorsque la totalité de l'ytterbium est fixée sur la surface correspond au nombre moyen de protons échangés au cours de la sorption d'un ion Yb^{3+} .

La valeur de N_c peut être confrontée aux stoechiométries des complexes de surface dont les formations s'accompagnent de la libération d'un nombre différent de protons: on peut écrire $N_c=\beta-2\gamma-3\delta$,ce qui nous permet de connaitre la forme complexe de surface majoritaire lorsque tous les ions Yb^{3+} sont sorbés.

Le tableau VI rassemble les valeurs de N_c déterminées pour la goethite et l'hématite à différents degrés de saturation R.

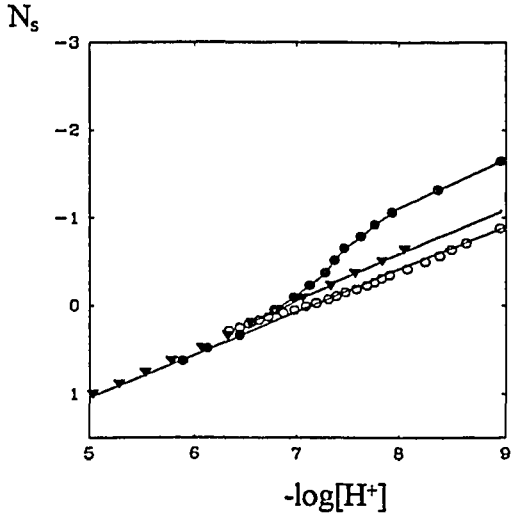


figure 25: Variation de N_S et de N_C en fonction de R et de -log[H^+] dans les mélanges goethite-solution de nitrate de sodium-lanthane et goethite-solution de nitrate de sodium

ronds blancs: pour 1 gramme de goethite (R = 0.04)

triangles noirs: pour 300mg de goethite (R = 0.12)

ronds noirs: pour 100mg de goethite (R = 0.40)

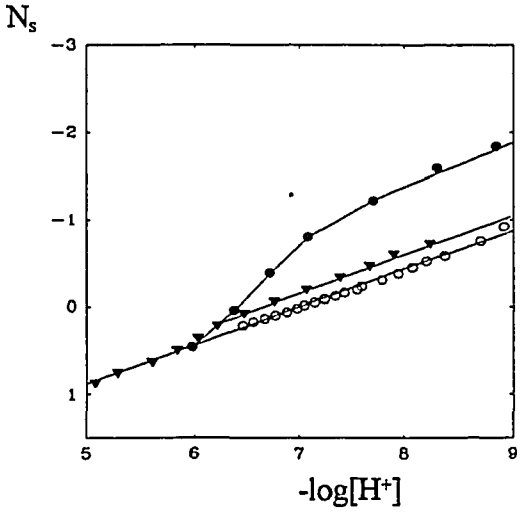


figure 26: Variation de N_S et de N_C en fonction de R et de -log[H^+] dans les mélanges goethite-solution de nitrate de sodium-ytterbium et goethite-solution de nitrate de sodium

ronds blancs: pour 1 gramme de goethite (R = 0.04)

triangles noirs: pour 300mg de goethite (R = 0.12)

ronds noirs: pour 100mg de goethite (R = 0.40)

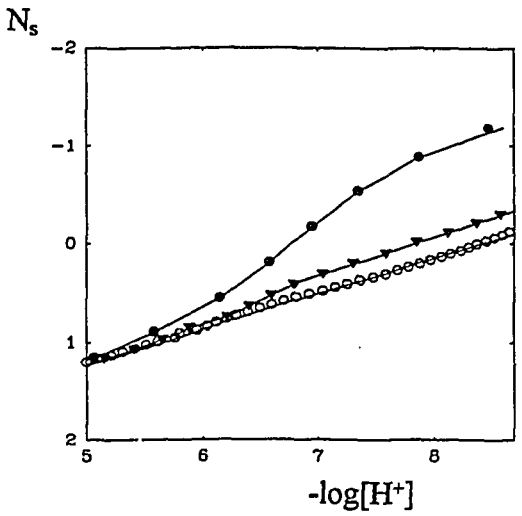


figure 27: Variation de N_S et de N_C en fonction de R et de -log[H^+] dans les mélanges hématite-solution de nitrate de sodium-lanthane et hématite-solution de nitrate de sodium

ronds blancs: pour 3 grammes d'hématite (R = 0.04)

triangles noirs: pour 1 gramme d'hématite (R = 0.12)

ronds noirs: pour 300mg d'hématite (R = 0.40)

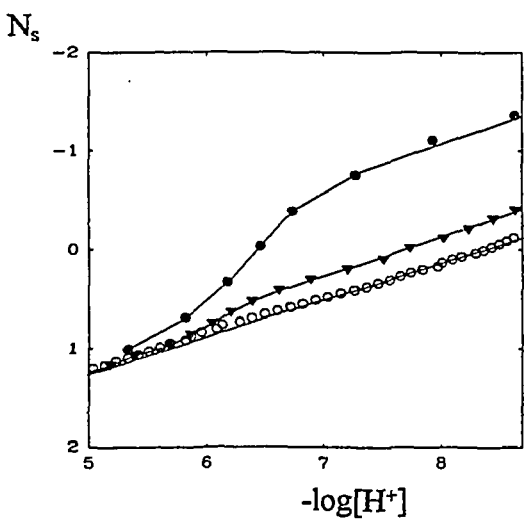


figure 28: Variation de N_S et de N_C en fonction de R et de -log[H^+] dans les mélanges hématite-solution de nitrate de sodium-ytterbium et hématite-solution de nitrate de sodium

ronds blancs: pour 3 grammes d'hématite (R = 0.04)

triangles noirs: pour 1 gramme d'hématite (R = 0.12)

ronds noirs: pour 300mg d'hématite (R = .040)

TABLEAU VI: valeurs de N_C

R	0.40	0.12	0.04
goethite + La^{3+}	-2.8	-1.0	0
goethite + Yb^{3+}	-2.8	-1.3	0
hématite + La^{3+}	-2.6	-1.4	0
hématite + Yb^{3+}	-2.6	-1.9	0

Les résultats confirment le fait que les complexes de surface moins chargés, qui se forment en libérant un nombre plus important de protons, deviennent majoritaires quand R augmente.

VIII- Courbes de répartition des espèces de surface.

VIII-1- Courbes de répartition des espèces de surface sans complexation

Connaissant $Ka_{1.-1.0}$ et $Ka_{1.1.0}$ grâce à FITEQL, on peut calculer la concentration C de chaque espèce de surface en fonction du pH (figures 29 et 30).

Le point d'intersection des courbes de répartition de SOH et de SOH_2^+ donne le pKa apparent pour une charge de surface Q = $[SOH_2^+]$. De la même façon, le point d'intersection des courbes de répartition de SOH et de SO^- donne le pKa apparent pour une charge de surface Q = $[SO^-]$.

VIII-2- Courbes de répartition des espèces de surface avec complexation (figures 31 à 42).

Connaissant toutes les constantes de surface, on peut tracer les courbes (concentration = f(pH)) de toutes les espèces de surface présentes pour les trois rapports R testés. Les courbes relatives au rapport R = 0.4 sont seules présentées ici. Les autres courbes sont placées en annexe.

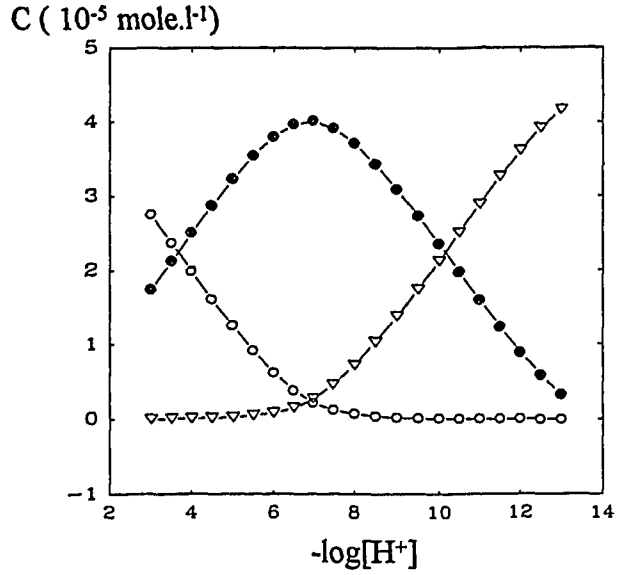


figure 29: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite sans complexation

ronds blancs: SOH_2^+

ronds noirs: SOH

triangles blancs: SO^-

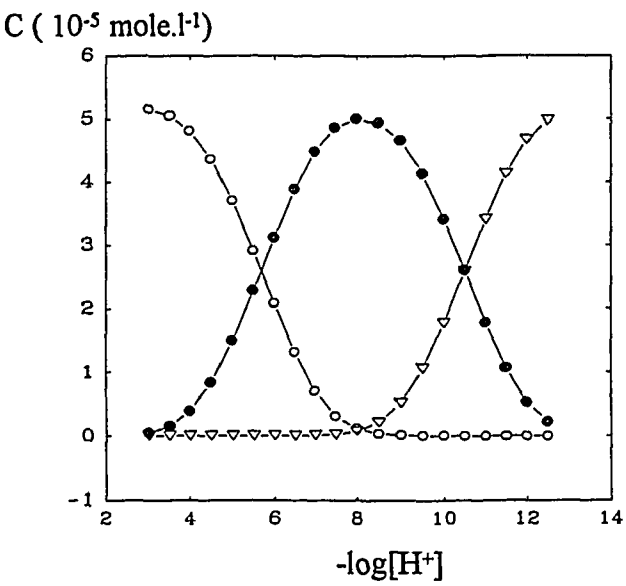


figure 30: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite sans complexation

ronds blancs: SOH_2^+

ronds noirs: SOH

triangles blancs: SO^-

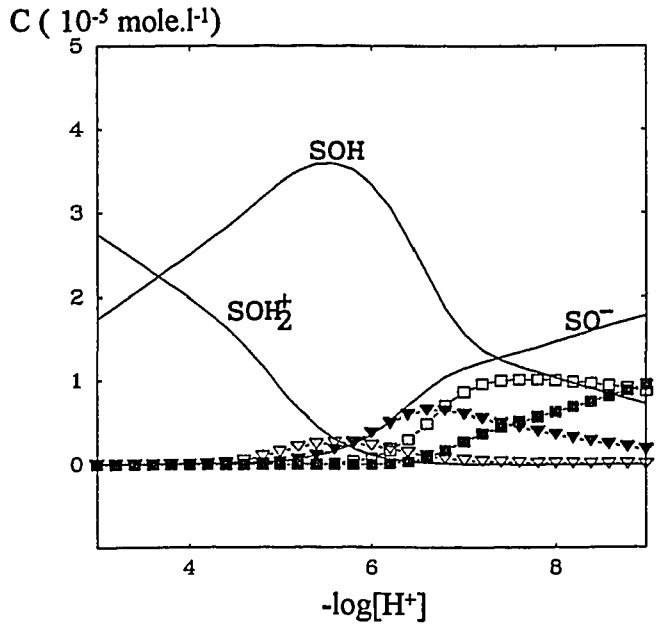


figure 36: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,40

traits pleins: sites de surface libres

triangles blancs: $SOHYb^{3+}$

triangles noirs: $SOYb^{2+}$

carrés blancs: $SOYb(OH)^{+}$

carrés noirs: $SOYb(OH)_2$

Ces courbes nous permettent de vérifier l'espèce de surface sur laquelle vient se fixer l'ion Ln^{3+}: comme l'adsorption a toujours lieu en-dessous du point de charge nulle, ce sera soit SOH soit SOH_2^+. SOH étant largement majoritaire dans la zone où se produit l'adsorption et ne produisant pas de répulsion électrostatique comme le fait l'espèce chargée positivement, c'est elle qui en toute vraisemblance reçoit le cation.

Il apparaît sur ces courbes 36 et 42 que la présence du cation sur la surface modifie la valeur du pH_{zpc}.

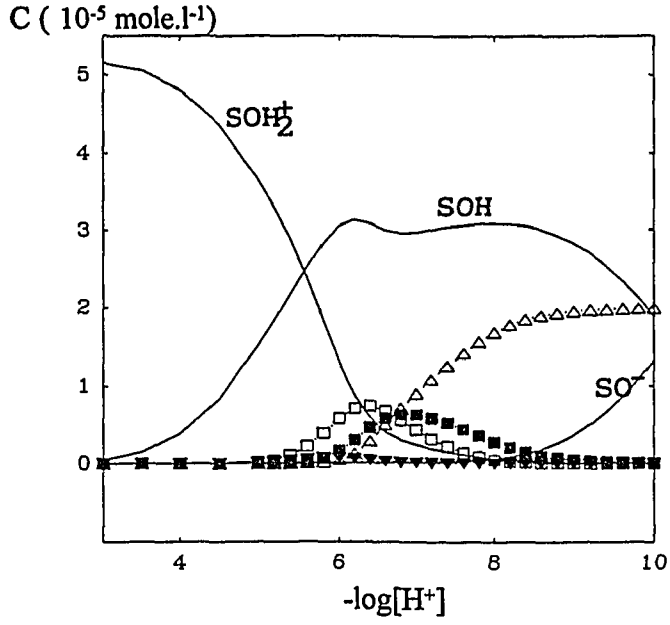


figure 42: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,40

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOHYb^{3+}$

carrés blancs: $SOYb^{2+}$

carrés noirs: $SOYb(OH)^{+}$

triangles blancs: $SOYb(OH)_2$

IX- Conclusion.

Les travaux décrits dans ce deuxième chapitre nous ont permis de mettre en lumière les points importants suivants:

-Pour obtenir le meilleur ajustement possible lors du traitement des données par FITEQL, il est impératif de caler le point de départ des titrages au point de charge nulle (pH_{zpc}). Notre valeur du pH_{zpc} de la goethite naturelle est du même ordre de grandeur que celles associées aux goethites dont le lavage a été effectué avec soin. Dans certains articles recensés dans le tableau I, il apparait que la condition $[SO^-] = [SOH_2^+]$ a été supposée vérifiée au point de départ des courbes de titrage. Dans le cas d'un mauvais

lavage, on peut supposer au contraire qu' un excès de [SO^-] est présent en surface, ce qui a pour effet de surestimer la valeur du pH_{zpc}.

-La détermination de la densité de sites de surface est un problème difficile à résoudre. Les méthodes sont nombreuses et donnent des résultats d'une grande variabilité. Notre méthode utilise les hypothèses incluses dans le modèle théorique que nous utilisons (nombre de sites de surface fini, sites de surface amphotères, un seul H^+ ou OH^- échangé par site de surface), et par conséquent donne des résultats qui restent cohérents avec la définition théorique de notre système. De plus, elle a l'avantage de s'appliquer au même système solide-solution que celui qui sert à la détermination des pKa et donc de mieux rendre compte de la réalité.

NEXT PAGE(S)
left BLANK

CHAPITRE III:
VALIDATION DE LA METHODE SUR L'ALUMINE ET LA SILICE

NEXT PAGE(S)
left BLANK

CHAPITRE III: VALIDATION DE LA METHODE SUR L'ALUMINE ET LA SILICE

La méthode d'acquisition des paramètres de surface ayant été mise au point sur deux matériaux simples et de point de charge nulle proches de la neutralité, nous avons choisi de la tester dans des conditions différentes. Pour cela, nous avons choisi d'appliquer cette méthode à l'oxyde le plus acide d'après la littérature: la silice, et à un des oxydes les plus basiques: l'alumine. La démarche expérimentale reste rigoureusement la même que celle utilisée pour les oxydes de fer, le traitement théorique subissant quant à lui quelques adaptations liées aux particularités des nouveaux oxydes étudiés. L'étude de la différence de comportement entre lanthane et ytterbium vis-à-vis de la sorption n'étant plus ici parmi nos priorités, nous n'utilisons dans cette nouvelle étude que l'ytterbium, afin de diminuer la somme des expériences effectuées et de pouvoir nous consacrer à l'étude d'autres phénomènes dont la compréhension permettrait de mieux identifier le mécanisme de la fixation du cation sur la surface. Dans ce chapitre, nous passons en revue toutes les étapes de la démarche en exposant tous les résultats concernant silice et alumine et en ne nous attardant que sur les points particuliers à chaque oxyde, et nous concluons sur le mode de fixation de l'ytterbium sur les oxydes.

I- Courbes de blanc

La courbe de titrage acide-base de la solution de nitrate de sodium reste la même pour tous les oxydes utilisés. Elle est régulièrement retracée, ce qui nous permet de vérifier la qualité de nos électrodes et de la solution de nitrate de sodium quand celle-ci est changée. Cette courbe, qui a été modélisée mathématiquement afin de pouvoir calculer le moindre décalage par rapport au point de charge nulle de l'oxyde étudié, nous sert donc de référence.

Les autres courbes de blanc permettant de vérifier l'absence d'impuretés en solution sont quant à elles tracées pour chaque solide.

II- L'alumine

II-1- Caractérisation de l'alumine

L'alumine que nous utilisons a la particularité de posséder à la fois de gros grains (granulométrie 0,063-0,200 mm) et une grande surface spécifique (surface B.E.T. d'adsorption d'azote égale à 135,5 $m^2 .g^{-1}$). Cette alumine γ 90 MERCK synthétique pour chromatographie est en fait constituée de fines particules artificiellement agglomérées en gros grains poreux.

II-2- Détermination des paramètres cinétiques du support.

Les courbes de titrage acide-base d'une suspension dans $NaNO_3$ 0,100 $mol.l^{-1}$ se superposent après un temps de contact solide-solution de 7 jours. Nous utilisons donc cette durée comme temps nécessaire à l'hydratation de la surface. L'équilibre est ici plus lent à se mettre en place par rapport aux deux oxydes précédemment étudiés. Nous interprétons cette différence soit par une diffusion plus lente des molécules d'eau sur un oxyde de grande surface spécifique soit par une diffusion ralentie par la géométrie particulière des grains de cette alumine.

Au cours des titrages acide-base, la stabilisation de $-\log[H^+]$ de la suspension après tout ajout d'acide et de base s'effectue après un temps inférieur à 5 minutes, lorsque la surface du solide a été correctement hydratée avant le commencement du titrage. Ceci nous laisse penser que les protons ne sont eux ni gênés par une surface spécifique importante, ni par des problèmes de diffusion à travers des grains poreux.

Ensuite, la vitesse de fixation des ions Yb^{3+} sur la surface hydratée est déterminée en observant la variation de la quantité de cation fixé en fonction du temps. Cette vitesse est égale à environ une heure (figure 43), contrairement à l'hématite et la goethite pour lesquelles elle était inférieure à 5 minutes. Cette différence peut s'expliquer par une diffusion plus lente des ions Yb^{3+} plus gros soit sur la surface plus grande, soit à l'intérieur des grains.

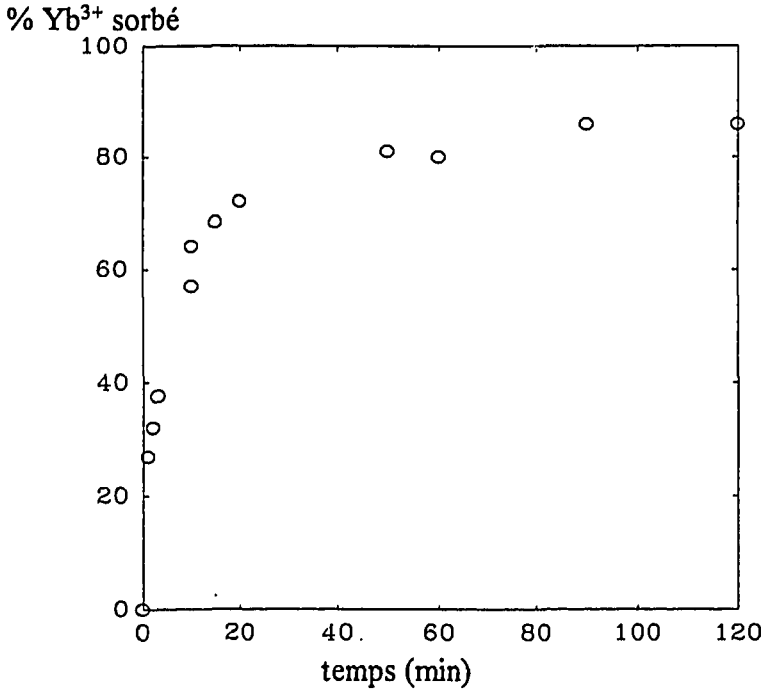


figure 43: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur l'alumine

Enfin, une étude de la cinétique dûe aux réarrangements de surface a été engagée, après avoir constaté une évolution des courbes de sorption des ions Yb^{3+} sur l'alumine en fonction du temps de contact solide-ytterbium. Elle fera l'objet d'un paragraphe à la fin de ce chapitre. Ce travail, grand consommateur de temps et surtout de produit, n'avait pu être effectué sur la goethite qui rassemblait toutes les caractéristiques pour subir ces réarrangements de surface, mais dont nous ne possédions qu'une petite quantité non renouvelable car provenant d'un échantillon naturel.

II-3- Détermination des paramètres physiques du support.

Nous rappelons que les paramètres physiques d'un solide sont sa concentration en moles de sites de surface disponibles par litre de suspension ([SOH]), et sa densité de sites de surface par nm^2 (d). La quantité d'alumine en suspension dans 50 cm^3 de la solution de nitrate de sodium est égale à 100mg ce qui donne une concentration pondérale égale à 2 $g.l^{-1}$. [SOH] est déterminée par saturation de protons (figure 44).

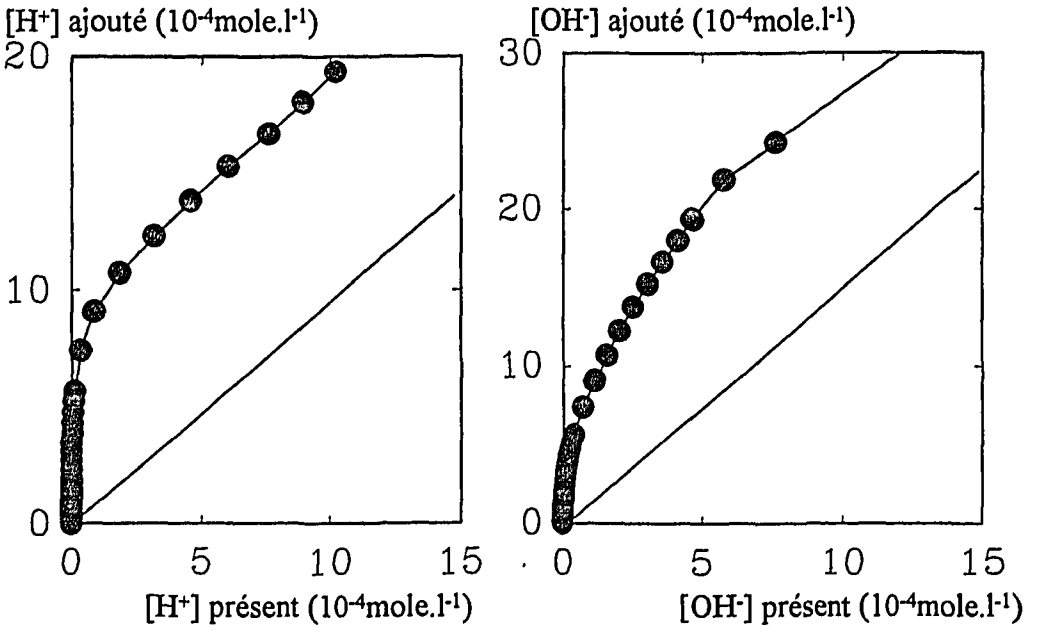


figure 44: Saturation de la surface de l'alumine par H^+ et OH^-
ronds noirs: solide en suspension
traits pleins: solution seule

$[H^+]_{sat}$ et $[OH^-]_{sat}$ sont différentes dans le cas de l'alumine comme dans celui des oxydes de fer, ce qui montre que là aussi, le point de départ des titrages acide-base ne correspond pas au point de charge nulle. La surface de l'alumine étant amphotère, nous pouvons écrire:

$$[SOH] = \frac{[H^+]_{sat} + [OH^-]_{sat}}{2}$$

ce qui nous permet de connaître la concentration en moles de sites par litre, [SOH] = $7,7 . 10^{-4}$ mole de sites.l^{-1} et la densité de sites d = 1,7 sites.nm^{-2} .
Cette valeur de la densité de sites est comparable à celle de la goethite, et est suffisamment élevée pour que des réarrangements de surface se produisent dans des conditions propices de saturation de la surface.

II-4- Détermination des paramètres chimiques du support.

Nous rappelons que les paramètres chimiques du solide sont les deux constantes d'acidité de sa surface, et les constantes de complexation de surface associées au cation sorbé. Ces constantes sont toutes calculées grâce au code de calcul FITEQL.

II-4-1- Constantes d'acidité de surface

Les constantes intrinsèques d'acidité se rapportant aux hydroxydes de surface sont définies dans le code par:

$$SOH_2^+ \rightleftharpoons SOH + H^+ \qquad Ka_{1.-1.0}$$
$$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+ \qquad Ka_{1.1.0}$$

où $Ka_{1.-1.0}$ et $Ka_{1.1.0}$ sont les constantes des équilibres décrits.

Les valeurs correspondant au meilleur ajustement (figure 45) sont les suivantes:

$$pKa_{1.-1.0(int)} = 7,90 \pm 0,03 \text{ et } pKa_{1.1.0(int)} = 9,22 \pm 0,05 \ (F = 3.4)$$

Le pH_{zpc} est obtenu par:

$$pH_{zpc} = \frac{pKa_{-1.-1.0(int)} + pKa_{-1.1.0(int)}}{2}$$

Ce qui nous permet de trouver un pH_{zpc} égal à 8,6 pour l'alumine ce qui est tout à fait conforme à ce qui est donné dans la littérature (HUANG and STUMM 1972 et 1973, JAMES and PARKS 1982)

II-4-2- Constantes de complexation de surface

Pour la détermination des constantes de complexation de surface, nous avons utilisé comme pour les oxydes de fer trois masses de solide différentes: 10mg, 25mg et 100mg, ce qui donne respectivement les concentrations pondérales 0,2; 0,5 et 2,0 $g.l^{-1}$.

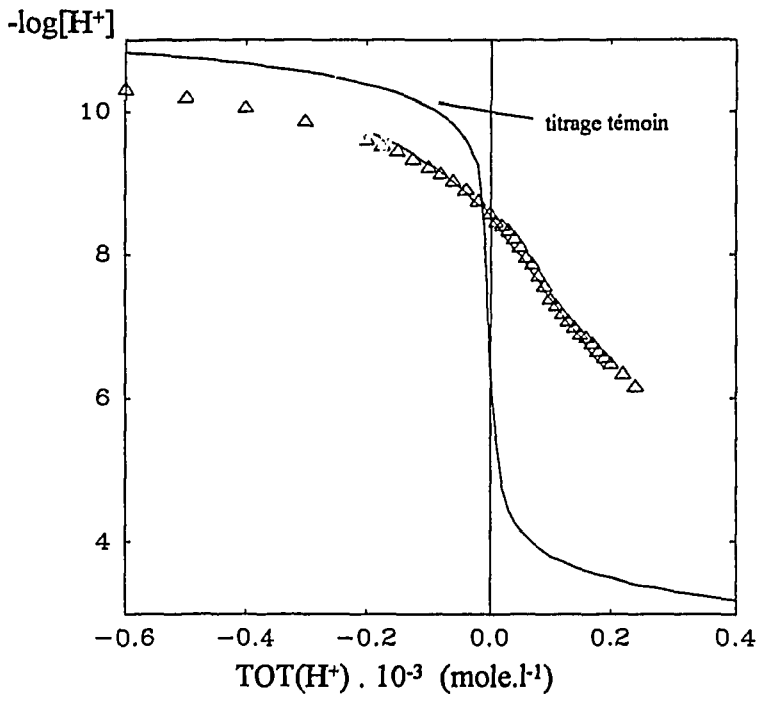


figure 45: Titrage acide-base de l'alumine: courbes expérimentale (triangles blancs) et calculée(trait plein)

Le meilleur ajustement des données se fait en utilisant une ou plusieurs des réactions suivantes:

$$SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOHYb^{3+} \qquad K_{0.1.1}$$

$$SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb^{2+} + H^{+} \qquad K_{1.1.1}$$

$$H_2O + SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb(OH)^{+} + 2\,H^{+} \qquad K_{2.1.1}$$

$$2\,H_2O + SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb(OH)_2 + 3\,H^{+} \qquad K_{3.1.1}$$

Nous constatons que les réactions permettant d'obtenir les meilleurs résultats sont les mêmes que celles utilisées pour l'hématite et la goethite. Les valeurs des constantes $K_{0.1.1}$, $K_{1.1.1}$, $K_{2.1.1}$ et $K_{3.1.1}$ calculées sont rassemblées dans le tableau VII et les courbes ajustées sont présentées en figure 46.

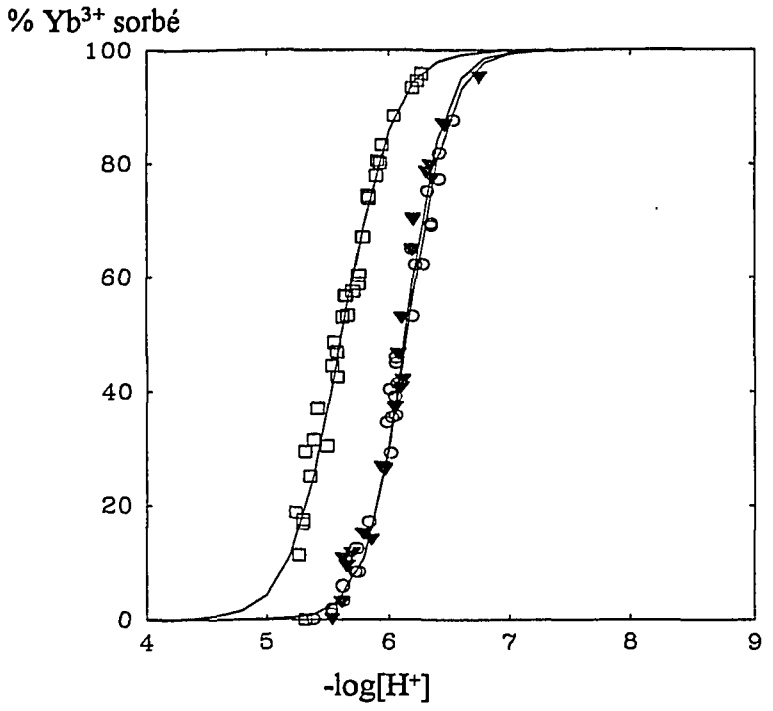


figure 46: Adsorption de l'ytterbium sur l'alumine: courbes expérimentales (points) et calculées (traits pleins)
carrés blancs: 100mg d'alumine
triangles noirs: 25mg d'alumine
ronds blancs: 10mg d'alumine

TABLEAU VII

	alumine + Yb^{3+}			
R / constantes	0.260	0.065	0.026	erreur
$logK_{0.1.1(int)}$			10.0	0.01
$logK_{1.1.1(int)}$		1.67		0.02
$logK_{2.1.1(int)}$	-6.39			0.08
$logK_{3.1.1(int)}$				
F	5.6	11.7	6.0	

Nous constatons ici que les complexes de surface de l'alumine suivent le même comportement que ceux des oxydes de fer vis-à-vis de la saturation de surface. En effet, plus la saturation est proche, plus la charge du ou des complexes présents en surface diminue. L'interprétation faisant intervenir une modification du potentiel de surface Ψ dûe à l'accumulation de charges positives, et provoquant une inversion des constantes apparentes des complexes de surface reste donc valable.

Nous pouvons dire ici que l'étude du comportement de l'alumine en suspension n'a entraîné aucune modification de la méthode mise au point sur la goethite et l'hématite, et que l'interprétation des résultats conduit aux mêmes conclusions concernant le mécanisme de fixation de l'ion ytterbium sur la surface.

La différence observée entre les oxydes de fer et l'alumine est que l'interprétation d'une courbe de sorption ne nécessite qu'une réaction de surface pour l'alumine, alors qu'il en fallait jusqu'à quatre pour les oxydes de fer. Cette différence ne permet pas de déceler la présence d'interactions latérales sur la surface de l'alumine, qui cependant présente toutes les caractéristiques pour les voir apparaître, car il n'est pas possible d'observer une éventuelle dérive de $K_{0.1.1}$. L'alumine utilisée étant en quantité largement suffisante contrairement à la goethite naturelle, nous avons engagé une étude spécifique de ces intéractions latérales sur l'alumine. (voir dernier chapitre)

II-5- Courbes de répartition des espèces de surface.

Connaissant toutes les constantes de surface, nous pouvons tracer les courbes Concentration C = f(pH) de toutes les espèces de surface présentes (figures 47, 48 et 49).

Ces courbes permettent à la fois d'illustrer les résultats et de donner une image du système à n'importe quelle valeur de concentration en protons.

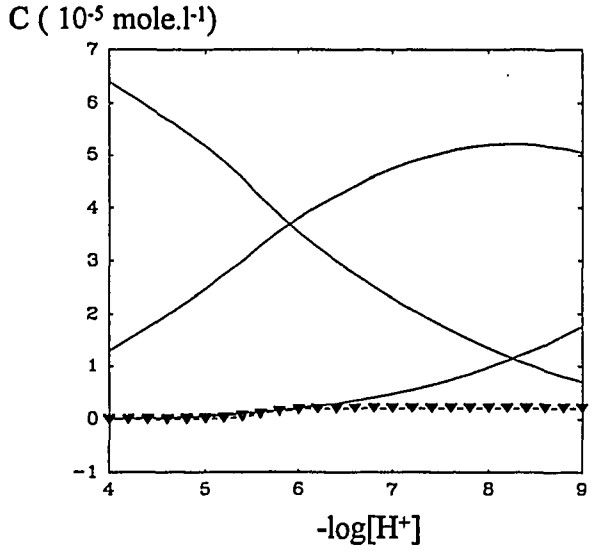


figure 47: Courbes de répartition des espèces de surface de l'alumine avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,026

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOHYb^{3+}$

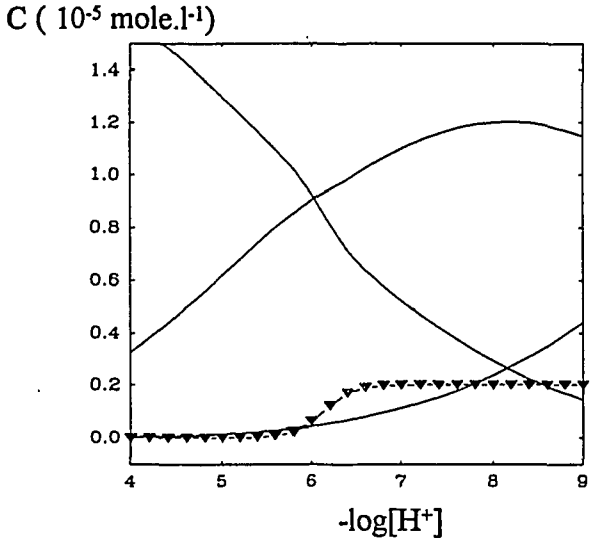


figure 48: Courbes de répartition des espèces de surface de l'alumine avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,065

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOYb^{2+}$

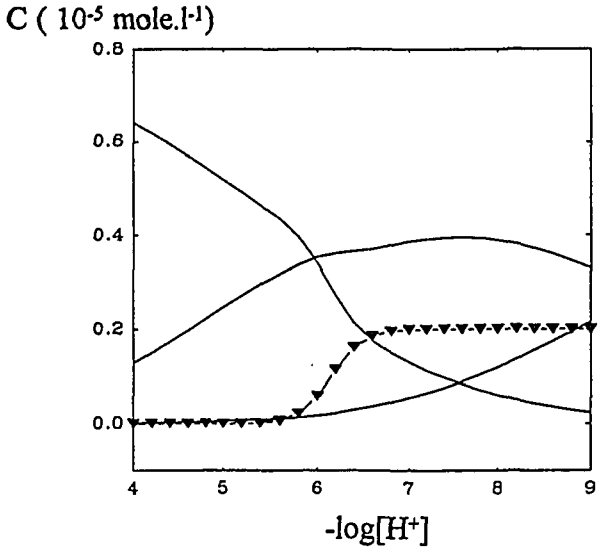


figure 49: Courbes de répartition des espèces de surface de l'alumine avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,260

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOYb(OH)^+$

III- La silice

III-1- Caractérisation de la silice

La particularité essentielle de la silice (SiO_2) par rapport à tous les autres oxydes utilisés dans ce travail est sa solubilité dans le domaine de concentration en protons où nous travaillons. Nous tenons donc compte de cette dissolution en intégrant au système un équilibre supplémentaire et sa constante associée:

$$SiO_2(solide) + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4(solution)$$

La constante de solubilité que nous utilisons est la valeur contenue dans la banque de donnée associée au programme MINEQL.(WESTALL and al 1976) Cette valeur est: $pK_s = 3,54$

L'espèce aqueuse formée étant acide, il faut également tenir compte des réactions suivantes et de leurs constantes associées: (WESTALL et al 1976)

$$H_4SiO_4 \rightleftharpoons H_3SiO_4^- + H^+ \qquad pK = 9.9$$
$$H_4SiO_4 \rightleftharpoons H_2SiO_4^{2-} + 2\,H^+ \qquad pK = 22.9$$

Pour étudier l'influence de ce nouveau paramètre, tous les calculs seront doublés par un calcul ne tenant pas compte de ces équilibres dans la définition du système.

La silice que nous utilisons est un oxyde synthétique (silice 60H MERCK). Ses grains sont très petits (granulométrie moyenne 15µm) ce qui lui permet d'avoir une grande surface spécifique. Cette dernière a été déterminée par méthode B.E.T. d'adsorption d'azote . Elle est égale à 384 $m^2 .g^{-1}$.

III-2- Détermination des paramètres cinétiques du support.

Les courbes de titrage acide-base d'une suspension dans $NaNO_3$ 0,100 $mol.l^{-1}$ se superposent après un temps de contact solide-solution de 7 jours, comme cela était le cas pour l'alumine. Nous utilisons donc cette durée comme temps nécessaire à l'hydratation de la surface. Il est désormais possible de dire que la géométrie particulière des grains de l'alumine utilisée précédemment n'est pas seule responsable de la mise en place plus lente de l'équilibre d'hydratation de la surface, et qu'une diffusion plus lente des molécules d'eau sur un oxyde de grande surface spécifique interviendrait également dans la différence observée entre ces oxydes et les oxydes de fer.

Au cours des titrages acide-base, la stabilisation de $-\log[H^+]$ dans la suspension après tout ajout d'acide et de base se produit également dans le cas de la silice après un temps inférieur à 5 minutes, lorsque la surface du solide a été correctement hydratée avant le commencement du titrage. L'équilibre de fixation des protons est atteint comme dans tous les cas étudiés jusqu'ici après le même temps inférieur à 5 minutes.

Ensuite, la vitesse de fixation des ions Yb^{3+} sur la surface de silice hydratée est déterminée en observant la variation de la quantité de cations fixés en fonction du temps (figure 50). Cette vitesse est inférieure à 10 minutes, comme elle l'était pour hématite et goethite, et contrairement à l'alumine.

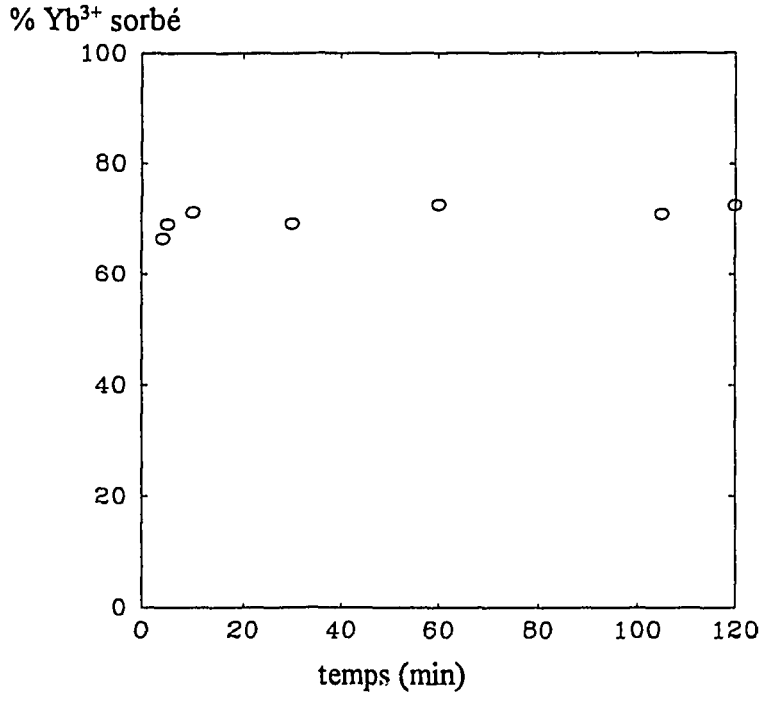


figure 50: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur la silice

Les ions Yb^{3+} ne semblent donc pas être affectés par une grande surface spécifique, et l'explication du temps plus long nécessaire à la fixation de l'ytterbium sur l'alumine ne se trouve que dans la géométrie particulière de ses grains.

Afin de déceler une éventuelle cinétique dûe à un réarrangement de surface, nous traçons des courbes de sorption des ions Yb^{3+} sur la silice après des temps de contact solide-ytterbium différents (figure 51). Ces courbes se superposant, nous concluons que dans le cas de la silice, le réarrangement de surface n'intervient pas.

III-3- Détermination des paramètres physiques du support.

Pour déterminer la concentration en moles de sites de surface et la densité de sites de surface de la silice, nous procédons de la même façon que pour les autres oxydes, en comparant la courbe de titrage du système solution-solide étudié à celle de la solution de nitrate de sodium, et en mesurant la quantité d'ions H^+et d'ions OH^- fixés à saturation sur la surface du solide (figure 52).

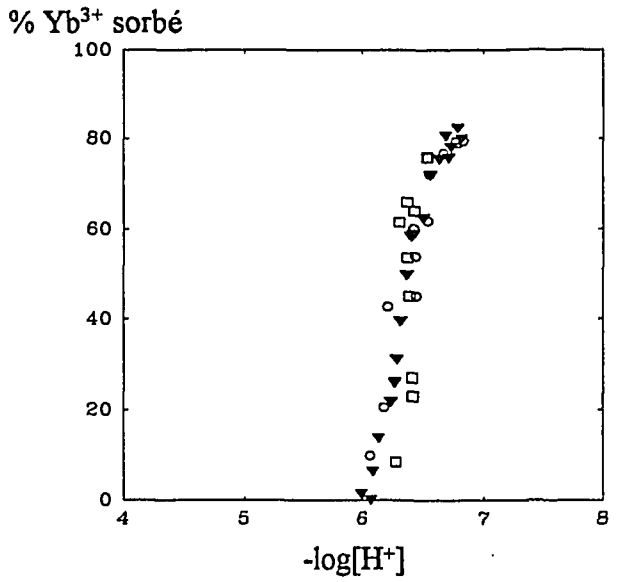


figure 51: Adsorption de l'ytterbium sur la silice: variation des courbes en fonction du temps de contact solide-solution.

carrés blancs: 1 jour de contact

triangles noirs: 7 jours de contact

ronds blancs: 10 jours de contact

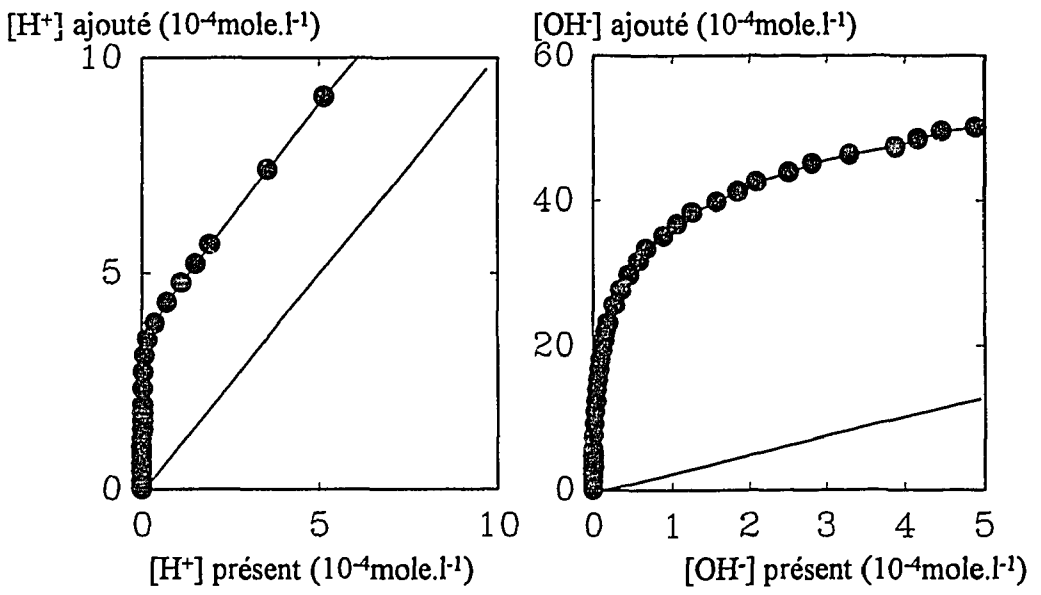


figure 52: Saturation de la surface de la silice par H^+ et OH^-

ronds noirs: solide en suspension

traits pleins: solution seule

Cependant, dans le cas de la silice, une modification dûe à sa très grande acidité doit être apportée à la détermination de sa concentration en sites de surface. En effet, dans les conditions expérimentales que nous utilisons, il est impossible d'atteindre la fixation de protons sur la surface. Dans ce cas, $[H^+]_{sat}$ représente la quantité de protons nécessaires à la transformation des SO^- présents en SOH, $[OH^-]_{sat}$ donnant la réaction inverse. Nous pouvons alors écrire pour la silice:

$$[SOH] = [H^+]_{sat} + [OH^-]_{sat}$$

ce qui nous permet de connaître la concentration en moles de sites par litre, [SOH] = $3,0 . 10^{-3}$ mole de sites.l^{-1} et la densité de sites égale à 0,8 sites.nm^{-2}.

Ces valeurs sont cohérentes avec les hypothèses de départ, la densité de sites est bien inférieure à la limite de 10 atomes en une seule couche sur un nm^2 de surface d'oxyde.

Nous pouvons remarquer que la densité de sites de la silice est faible et comparable à celle de l'hématite. Dans ce cas, les ions Yb^{3+} fixés sont trop éloignés pour permettre aux interactions latérales de se produire, et ceci même lorsque la saturation de la surface est proche. Ceci explique l'absence de cinétique liée aux réarrangements de surface observée précédemment (III-2).

III-4- Détermination des paramètres chimiques du support.

Les constantes d'acidité de surface et les constantes de complexation de surface sont toutes calculées grâce au code de calcul FITEQL, comme précédemment.

III-4-1- Constantes d'acidité de surface

La quantité de produit mis en contact avec les 50 cm^3 de solution de nitrate de sodium utilisée ici est égale à 300mg, ce qui donne une concentration pondérale en solide dans la suspension égale à 6 g.l^{-1}. Lors de la détermination des constantes d'acidité de surface $Ka_{1.-1.0}$ et $Ka_{1.1.0}$, toujours définies par:

$$SOH_2^+ \rightleftharpoons SOH + H^+ \qquad Ka_{1.-1.0}$$
$$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+ \qquad Ka_{1.1.0}$$

où $Ka_{1.-1.0}$ et $Ka_{1.1.0}$ sont les constantes des équilibres décrits, le code FITEQL n'a pas été en mesure de nous donner une valeur de $Ka_{1.-1.0}$. En effet, le meilleur accord entre courbe calculée et courbe expérimentale a été trouvé lorsque la protonation de la surface n'a pas été prise en compte. Ceci est en accord avec l'hypothèse émise dans le paragraphe précédent à propos de la détermination de la concentration en sites de surface, et est également confirmé par la littérature qui s'abstient généralement de donner une valeur à $Ka_{1.-1.0}$ (ABENDROTH 1970, BOLT 1957, DAVIS and al 1978, JAMES and PARKS 1982, KENT et al 1988)

La seule valeur de constante d'acidité de surface que nous obtenons est donc la suivante:

$$pKa_{1.1.0(int)} = 7{,}62 \pm 0{,}05 \ (F = 1.5)$$

La comparaison entre courbe expérimentale et courbe ajustée est présentée par la figure 53.

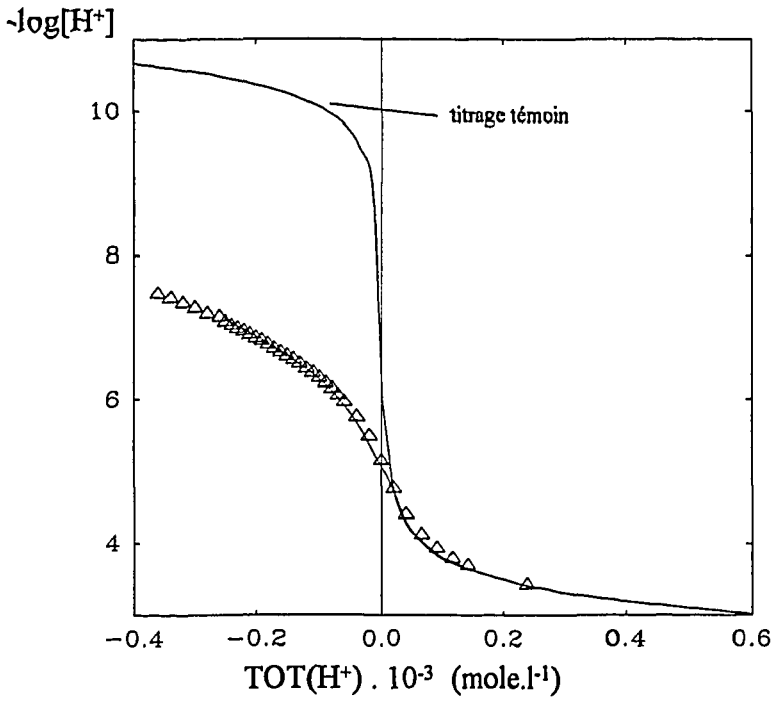


figure 53: Titrage acide-base de la silice: courbes expérimentale (triangles blancs) et calculée (trait plein)

Le pH_{zpc} ne peut donc plus être calculé de la façon suivante:

$$pH_{zpc} = \frac{pKa_{-1.-1.0(int)} + pKa_{-1.1.0(int)}}{2}$$

Aucune différence n'est apparue entre la courbe théorique tracée en tenant compte de la dissolution de la silice et celle pour laquelle elle n'était pas supposée se produire.

III-4-2- Constantes de complexation de surface

Les quantités de produit mis en contact avec les 50 cm^3 de solution de nitrate de sodium contenant 2.10^{-5} $mol.l^{-1}$ d'ytterbium sont pour cette étude égales à 100mg (R = 0.026) et 10 mg (R = 0.260). Deux concentrations pondérales en solide dans la suspension sont suffisantes pour interpréter l'évolution des courbes de sorption dans le cas de la silice comme nous le verrons ultérieurement. Pour la détermination des constantes de complexation de surface, nous avons testé les mêmes complexes de surface que ceux utilisés pour les autres oxydes. Ceux-ci étaient:

$$SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOHYb^{3+} \qquad K_{0.1.1}$$

$$SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb^{2+} + H^+ \qquad K_{-1.1.1}$$

$$H_2O + SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb(OH)^+ + 2\,H^+ \qquad K_{-2.1.1}$$

$$2\,H_2O + SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb(OH)_2 + 3\,H^+ \qquad K_{-3.1.1}$$

Nous avons également testé la formation éventuelle de complexes de surface chargés négativement, ce qui ne semblait pas incohérent de par la nature très acide de la silice. Ces essais n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Le processus de calcul reste le même, le code ajuste les valeurs des constantes $K_{0.1.1}$,$K_{-1.1.1}$, $K_{-2.1.1}$ et $K_{-3.1.1}$ de façon à obtenir une superposition de la courbe de sorption calculée et de la courbe de sorption expérimentale (figure 54).

Les constantes $K_{0.1.1}$, $K_{-1.1.1}$, $K_{-2.1.1}$ et $K_{-3.1.1}$ correspondant aux meilleurs ajustements sont rassemblées dans le tableau VIII. Lorsqu'une valeur de constante n'apparaît pas dans le tableau, c'est que le complexe de surface associé à cette constante n'est pas pris en compte pour expliquer la sorption totale du cation.

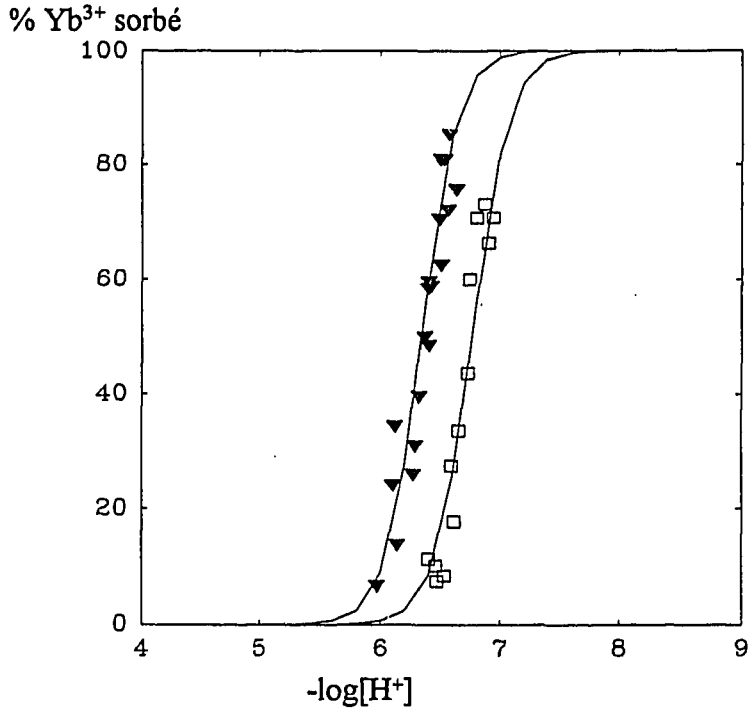


figure 54: Adsorption de l'ytterbium sur la silice: courbes expérimentales (points) et calculées (traits pleins)
triangles noirs: 100mg de silice
carrés blancs: 10mg de silice

TABLEAU VIII

	silice + Yb^{3+}		
R constantes	0.260	0.026	erreur
$logK_{0.1.1(int)}$ $logK_{1.1.1(int)}$ $logK_{2.1.1(int)}$ $logK_{3.1.1(int)}$	-16.0	-16.2	0.3
F	15.6	17.1	

Les mécanismes proposés rendent compte de la même libération de protons accompagnant la sorption de cations observée jusqu'alors.

Le tableau VIII met en lumière un comportement différent de la silice par rapport à la variation du degré de saturation de la surface. En effet, nous constatons l'absence de complexes de surface chargés positivement, et ceci même lorsque le degré de saturation de la surface est très faible. Ceci n'est donc pas dû à des raisons électrostatiques.

La réponse serait plutôt chimique: la surface de la silice est négative dans le domaine de -log[H^+] des expériences. Elle ne permet pas la présence de charges positives dans ce domaine de -log[H^+] et le complexe de surface le plus stable devient alors l'espèce neutre.

Comme pour le titrage acide-base, la dissolution de la silice est sans effet sur les courbes de sorption.

Connaissant les constantes d'acidité de surface et les constantes de complexation de surface, nous pouvons tracer les courbes de répartition des espèces de surface et ainsi vérifier que la surface de la silice est négative au moment où se produit la sorption de l'ytterbium (figures 55 et 56).

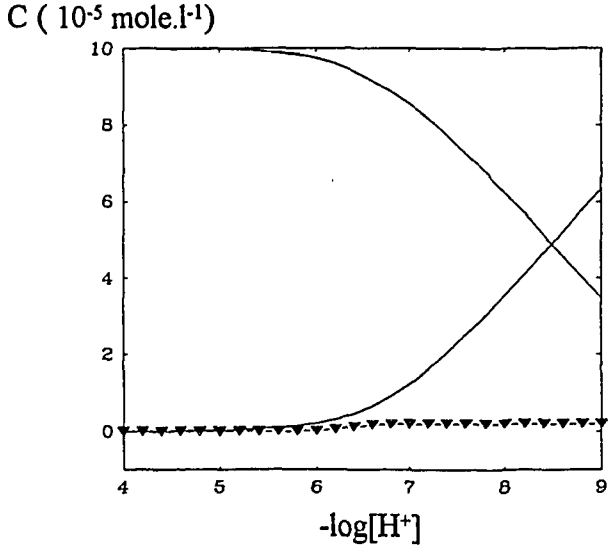


figure 55: Courbes de répartition des espèces de surface de la silice avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,026

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOYb(OH)_2$

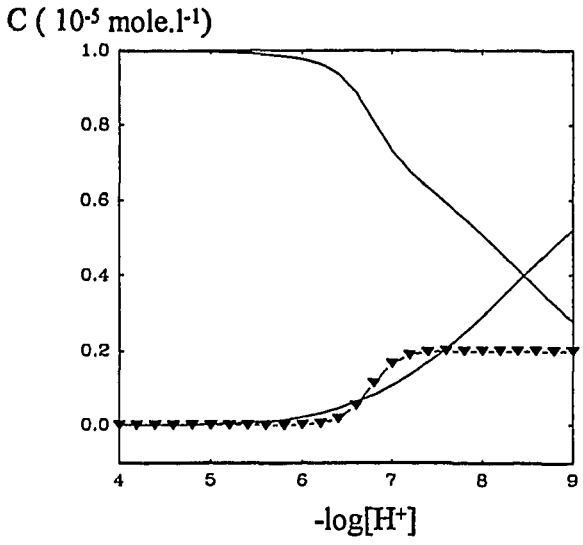


figure 56: Courbes de répartition des espèces de surface de la silice avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,260

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOYb(OH)_2$

L'accumulation d'ions Yb^{3+} ne provoque plus de variation de la charge totale de surface quand le rapport $R = [Yb^{3+}]/[SOH]$ varie. Ψ dépendant de cette charge totale de surface ne varie plus et la forme complexée de surface reste la même quel que soit R, car aucune modification n'apparaît dans sa constante apparente. Ce complexe de surface étant neutre, les interactions électrostatiques latérales ne peuvent pas exister, ce qui confirme l'absence de réarrangement de surface. L'interprétation de l'évolution des courbes de sorption en fonction du degré de saturation de la surface reste donc valable pour la silice.

Lorsque l'on regarde horizontalement le tableau VIII, on s'aperçoit que les valeurs de $K_{s,q,r}$ de la silice ne varient pas, aux erreurs près, en fonction du degré de saturation de la surface. Ceci confirme l'absence d'interactions latérales dans le cas de la silice et constitue un moyen de vérifier la validité des résultats.

IV- Conclusion

Il résulte de cette étude qu'il est possible d'interpréter la variation ,en fonction du degré de saturation de la surface, des isothermes de sorption de l'ytterbium sur des surfaces d'oxydes en utilisant un modèle d'hydroxylation progressive et conditionnelle de surface. Cette interprétation, satisfaisante au point de vue théorique, met en évidence l'existence d'interactions latérales importantes non prises en compte dans la modélisation actuelle. L'étude de ces intéractions fera l'objet du dernier chapitre.

CHAPITRE IV:
LES SUPPORTS COMPLEXES

NEXT PAGE(S)
left BLANK

CHAPITRE IV: LES SUPPORTS COMPLEXES

I- Introduction

Le choix de l'alumine et de la silice pour tester la méthode d'acquisition de paramètres de surface ne s'est pas faite au hasard. En effet, les deux éléments constituant ces oxydes sont les plus abondants dans les minéraux, et rentrent dans la composition d'un grand nombre d'entre eux. Ceci est le cas pour les argiles, intéressantes car pressenties pour recevoir des déchets radioactifs dans le cadre des stockages profonds. Nous avons donc choisi d'étudier deux mélanges de ces deux oxydes, un physique, le binaire alumine-silice, et l'autre pouvant être considéré comme "chimique", la kaolinite. Le but de ce chapitre est d'essayer de répondre aux questions suivantes:

-est-il possible de décrire le comportement d'un matériau complexe à partir des propriétés de matériaux simples contenant les mêmes éléments ?

-le comportement de chaque constituant du mélange est-il modifié par la présence de l'autre ?

-dans ce cas, est-il possible d'identifier et de modéliser les causes de cette modification?

Le protocole expérimental utilisé pour les matériaux complexes est rigoureusement le même que celui qui a permis de tracer les courbes de titrage acide-base et les courbes de sorption des oxydes simples. l'interprétation sera modifiée de façon à nous permettre de répondre aux questions posées.

II- Le binaire alumine-silice

Peu d'études ont été effectuées sur des mélanges d'oxydes (HONEYMAN 1984) et le principe d'additivité des propriétés des constituants du mélange a été souvent remis en

cause. Dans ce travail, le binaire alumine-silice est étudié de deux façons différentes. La première consiste à considérer ce mélange d'oxydes comme un nouveau matériau, avec ses propriétés physiques et chimiques propres, déterminées par la même procédure que celle appliquée aux oxydes simples. L'additivité éventuelle des propriétés respectives des composants du mélange se retrouve alors dans les résultats issus d'un ajustement des courbes de titrage acide-base et de sorption expérimentales. La seconde pose l'hypothèse préalable de l'existence de cette additivité. Dans ce cas, les courbes de titrages acide-base et les courbes de sorption sont initialement calculées à l'aide des grandeurs connues des deux oxydes. Aucun ajustement numérique n'est alors effectué. Le résultat est ensuite comparé à l'expérience.

Afin de mesurer l'influence de la composition du mélange sur les résultats, trois binaires différents, obtenus en ajoutant trois quantités différentes d'alumine (3 mg, 15 mg et 50 mg) à 50 mg de silice, sont étudiés simultanément.

II-1- Détermination des paramètres cinétiques du support.

Les courbes de titrage acide-base d'une suspension des trois binaires dans $NaNO_3$ 0,100 $mol.l^{-1}$ se superposent après un temps de contact solide-solution de 7 jours. Nous utilisons donc cette durée comme temps nécessaire à l'hydratation de la surface.

L'équilibre est atteint après le même temps que celui utilisé pour les oxydes seuls. Le mélange ne modifie donc pas cette propriété. Ceci est également le cas pour l'équilibre de fixation des protons qui est toujours atteint après le même temps inférieur à 5 minutes pour le binaire.

La vitesse de fixation des ions Yb^{3+} sur une surface hydratée est quant à elle égale à environ une heure (figure 57), ce qui correspond à la vitesse de fixation la plus lente, c'est-à-dire celle observée pour l'alumine.

Nous pouvons donc conclure que dans le mélange alumine-silice, les propriétés cinétiques des oxydes simples ne sont en apparence pas modifiées.

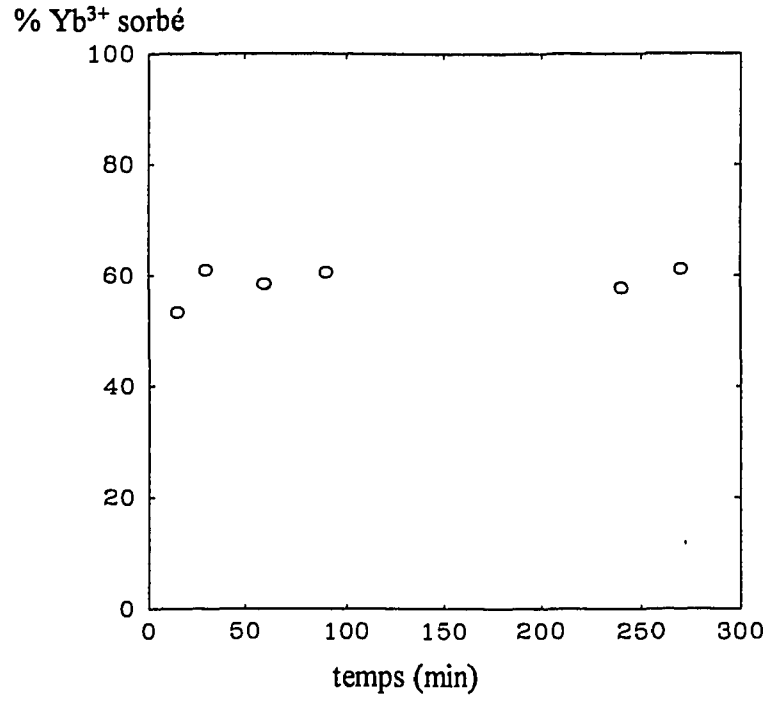


figure 57: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur le binaire alumine-silice 50-50

II-2- Détermination classique des paramètres du binaire.

II-2-1-Détermination des paramètres physiques du support.

La surface spécifique de chaque binaire a été calculée par combinaison linéaire de celles correspondant aux oxydes simples. Les autres paramètres physiques, c'est-à-dire la concentration en moles de sites de surface disponibles par litre de suspension, et sa densité de sites de surface par nm^2 sont déterminés de la même façon que sur les oxydes simples. L'ensemble des paramètres physiques des trois binaires est rassemblé dans le tableau IX.

Les courbes de saturation par H^+ et OH^- sont placées figures 58, 59 et 60.

TABLEAU IX

binaire propriété physique	50+50	50+15	50+3
masse de silice	50mg	50mg	50mg
masse d'alumine	50mg	15mg	3mg
concentration pondérale	2g.l^{-1}	1.3 g.l^{-1}	1.06 g.l^{-1}
surface spécifique	276 m^2.g^{-1}	327 m^2.g^{-1}	366 m^2.g^{-1}
concentration en sites	8.9 10^{-4} mole.l^{-1}	5.45 10^{-4} mole.l^{-1}	3.2 10^{-4} mole.l^{-1}

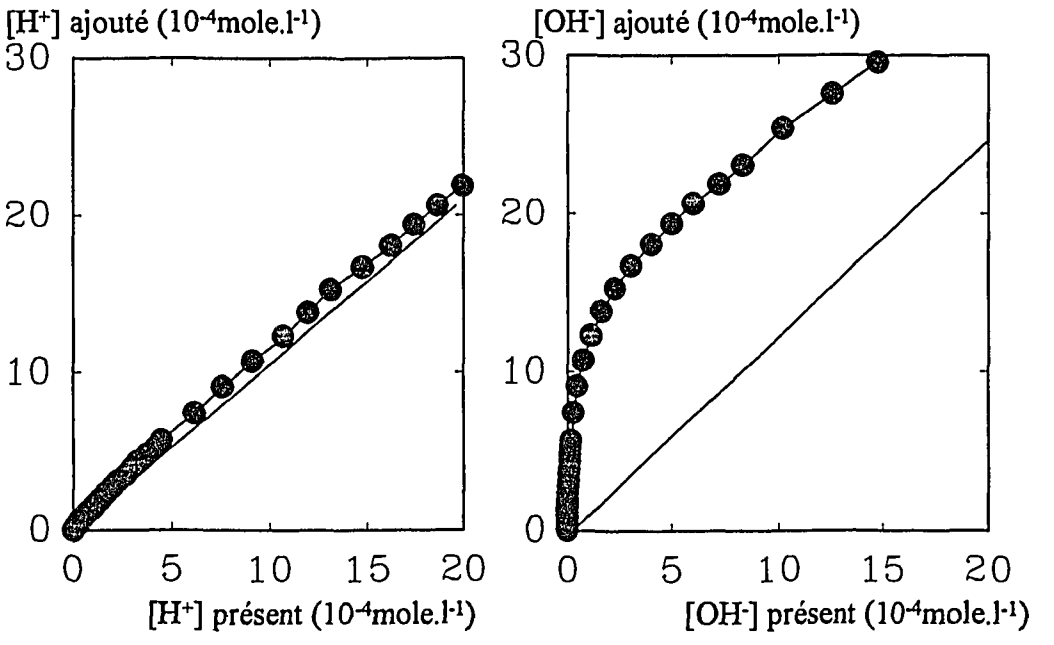


figure 58: Saturation de la surface du binaire 3-50 par H^+ et OH^-
ronds noirs: solide en suspension
traits pleins: solution seule

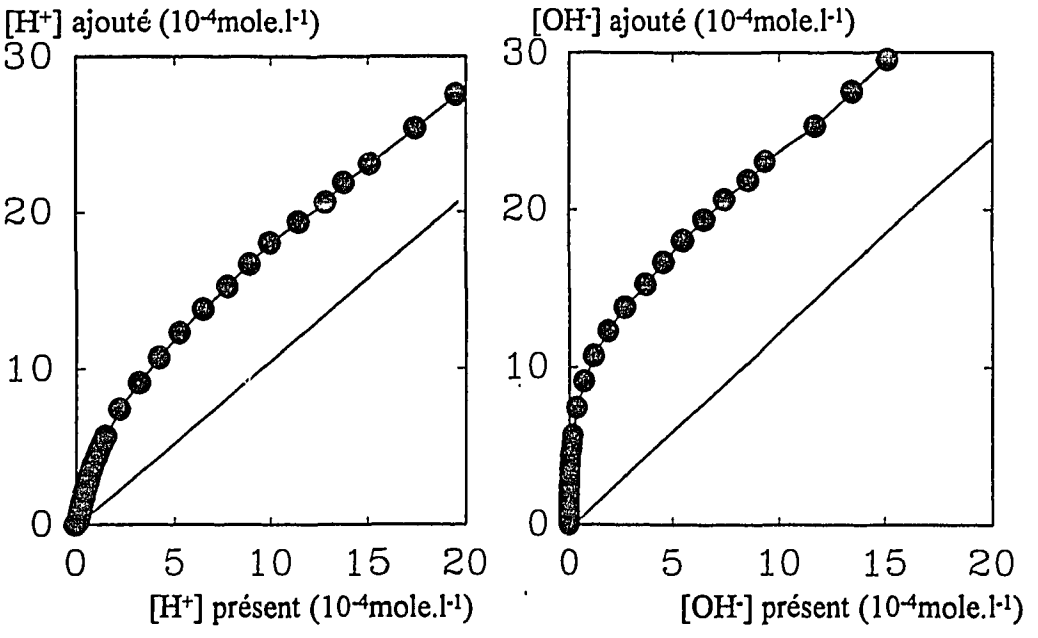


figure 59: Saturation de la surface du binaire 15-50 par H^+ et OH^-
ronds noirs: solide en suspension
traits pleins: solution seule

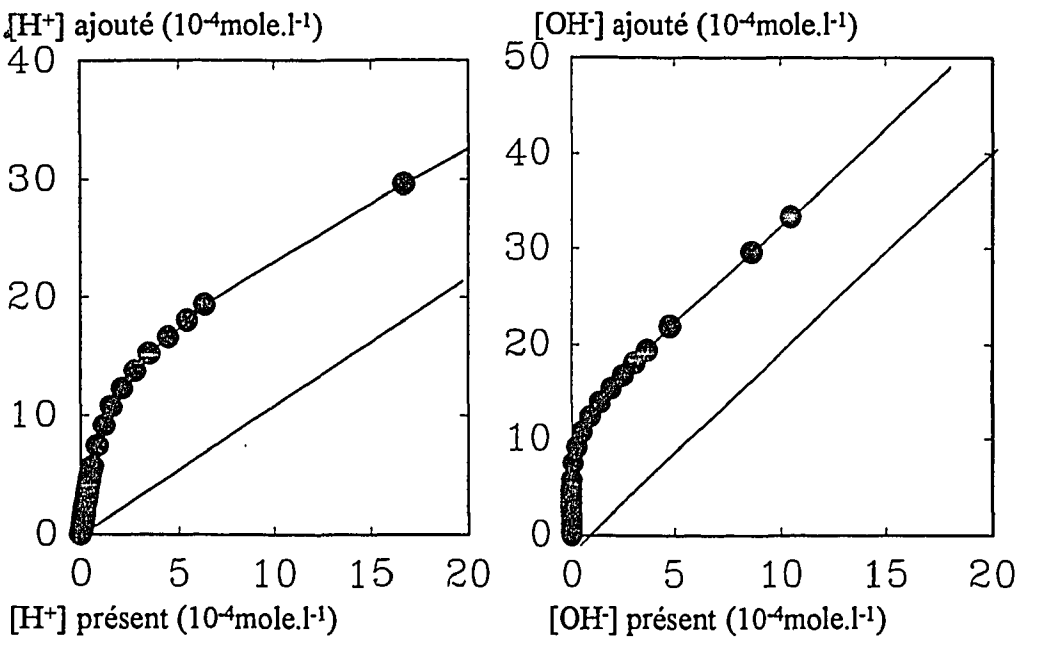


figure 60: Saturation de la surface du binaire 50-50 par H^+ et OH^-
ronds noirs: solide en suspension
traits pleins: solution seule

II-2-2-Détermination des paramètres chimiques du support.

Nous avons choisi dans cette approche de ne faire aucune hypothèse d'additivité préalable. Dans le calcul des paramètres chimiques, le binaire alumine-silice est considéré comme un matériau nouveau, avec un seul site moyen de surface, auquel sont associés les paramètres physiques ci-dessus.

II-2-2-1- Constantes d'acidité de surface

Les constantes intrinsèques d'acidité se rapportant au site moyen de surface sont toujours définies dans le code par:

$$SOH_2^+ \rightleftharpoons SOH + H^+ \qquad Ka_{1.-1.0}$$
$$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+ \qquad Ka_{1.1.0}$$

où $Ka_{1.-1.0}$ et $Ka_{1.1.0}$ sont les constantes des équilibres décrits.

Les valeurs correspondant aux meilleurs ajustements sont rassemblées dans le tableau X suivant.

TABLEAU X

	50+50	50+15	50+3
$pKa_{1.-1.0}$	4.31	3.62	4.39
$pKa_{1.1.0}$	7.36	6.72	7.86
pH_{zpc}	5.83	5.17	6.13

Les courbes calculées et expérimentales sont présentées figures 61, 62 et 63.

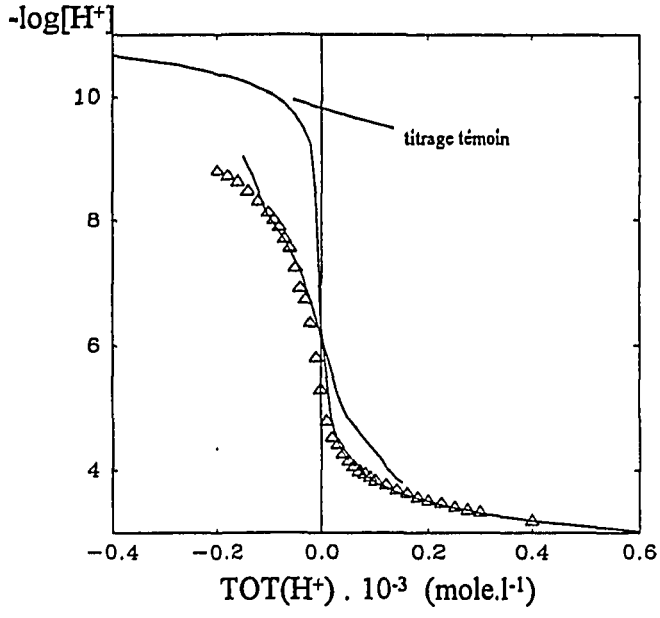


figure 61: Titrage acide-base du binaire 3-50: courbes expérimentale (triangles blancs) et calculée à partir d'un site de surface moyen (trait plein)

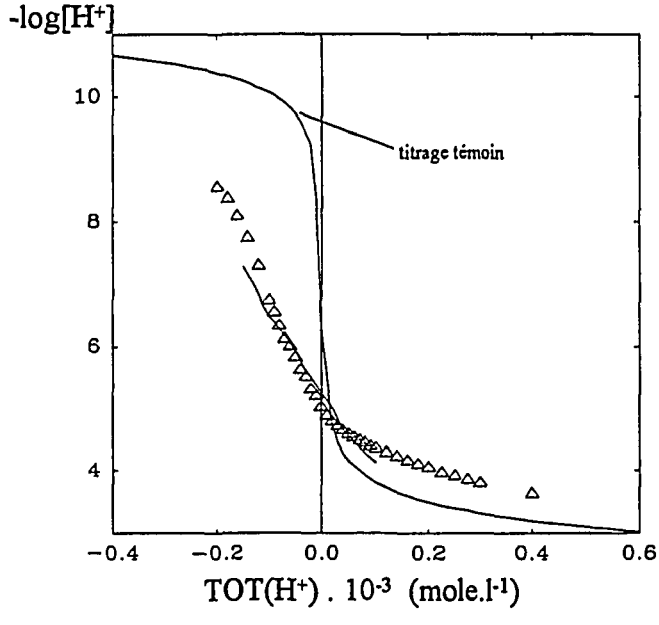


figure 62: Titrage acide-base du binaire 15-50: courbes expérimentale (triangles blancs) et calculée à partir d'un site de surface moyen (trait plein)

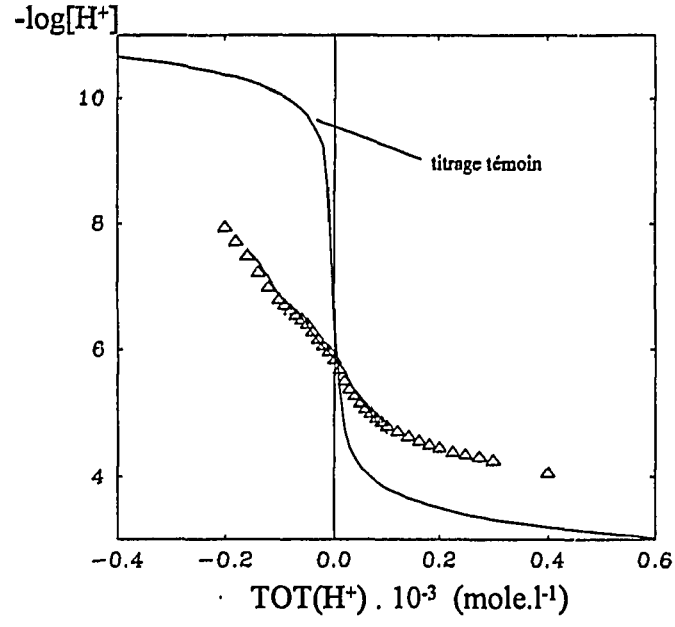


figure 63: Titrage acide-base du binaire 50-50: courbes expérimentale (triangles blancs) et calculée à partir d'un site de surface moyen (trait plein)

II-2-2-2- Constantes de complexation de surface

Pour l'ajustement des courbes de sorption, nous avons utilisé les mêmes réactions de complexation définies par:

$$SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOHYb^{3+} \qquad K_{0.1.1}$$

$$SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb^{2+} + H^{+} \qquad K_{-1.1.1}$$

$$H_2O + SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb(OH)^{+} + 2\,H^{+} \qquad K_{-2.1.1}$$

$$2\,H_2O + SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb(OH)_2 + 3\,H^{+} \qquad K_{-3.1.1}$$

Les valeurs des constantes $K_{0.1.1}$, $K_{-1.1.1}$, $K_{-2.1.1}$ et $K_{-3.1.1}$ caculées pour chaque binaire sont rassemblées dans le tableau XI.

TABLEAU XI

binaire / constantes	50+50	50+15	50+3
$logK_{0.1.1(int)}$			3.00
$logK_{1.1.1(int)}$			-3.24
$logK_{2.1.1(int)}$	-7.39	-9.40	
$logK_{3.1.1(int)}$			

Les courbes calculées et expérimentales sont présentées figures 64, 65 et 66.

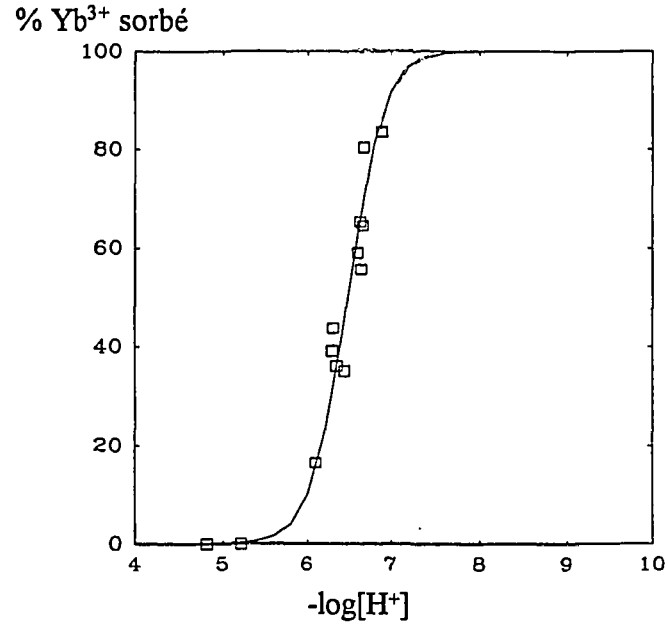


figure 64: Adsorption de l'ytterbium sur le binaire 3-50: courbes expérimentale (carrés blancs) et calculée à partir d'un site de surface moyen (trait plein)

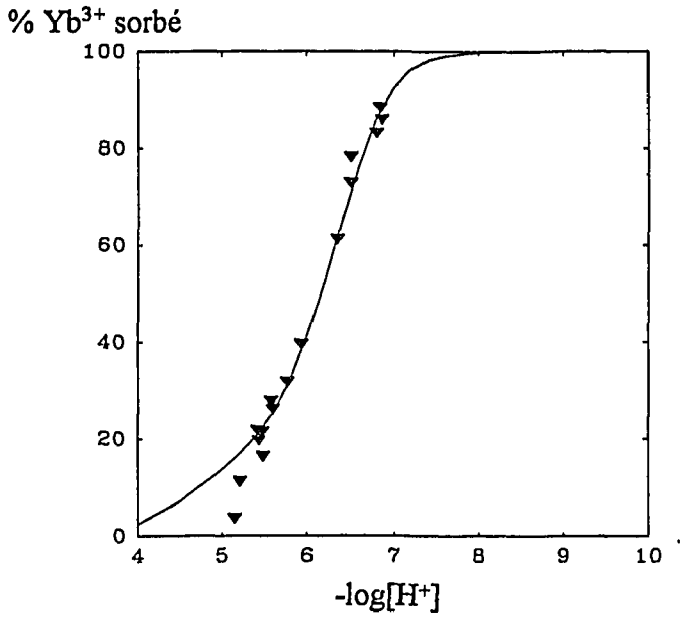


figure 65: Adsorption de l'ytterbium sur le binaire 15-50: courbes expérimentale (triangles noirs) et calculée à partir d'un site de surface moyen (trait plein)

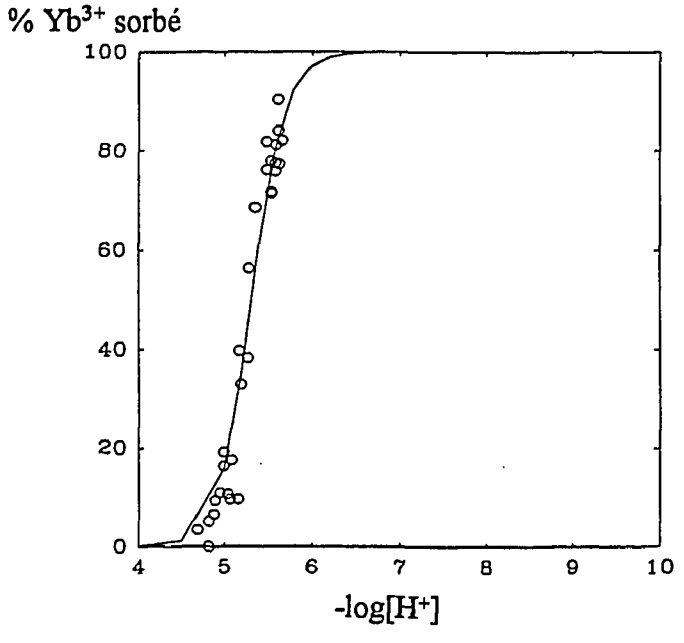


figure 66: Adsorption de l'ytterbium sur le binaire 50-50: courbes expérimentale (ronds blancs) et calculée à partir d'un site de surface moyen (trait plein)

II-2-3- Conclusion

Les résultats individuels de chaque mélange sont satisfaisant dans le sens où il est possible de recalculer chaque courbe grâce au modèle. Le résultat global est quant à lui moins positif. En effet chaque mélange a ses caractéristiques propres, différentes de celles des oxydes simples, et, plus grave encore, différentes d'un mélange à l'autre. De plus, il n'existe aucun lien apparent entre ces résultats nous permettant de trouver une explication à cette différence. La méthode classique d'acquisition des paramètres de surface ne met donc pas en évidence l'existence d'une additivité des propriétés individuelles de deux oxydes quand ceux-ci sont mélangés.

II-3-Calcul par additivité des propriétés des constituants du mélange.

Dans ce nouveau travail, nous n'essayons plus de trouver le meilleur accord entre une courbe calculée en modifiant certains paramètres et un comportement observé. Les paramètres physiques, les constantes d'acidité de surface et les constantes de complexation de surface déterminés sur les oxydes simples sont ici considérés comme des résultats expérimentaux, et ne peuvent donc pas être modifiés pour ajuster une courbe calculée au résultat expérimental.

II-3-1- Additivité des paramètres physiques

L'additivité du premier de ces paramètres, la concentration en sites de surface, a l'avantage de pouvoir être directement vérifiée par l'expérience. En effet, il est possible de calculer la concentration en sites présents à la surface de chaque constituant du mélange à partir des concentrations déterminées lorsqu'ils sont seuls en suspension, ces dernières étant proportionnelles à la quantité de solide présent. La somme calculée des sites de l'alumine et des sites de la silice peut être confrontée à la valeur expérimentalement déterminée de la concentration totale en sites disponibles dans le mélange. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau XII.

TABLEAU XII

binaire concentrations ($mole.l^{-1}$)	50+50	50+15	50+3
sites de la silice	$5.0\ 10^{-4}$	$5.0\ 10^{-4}$	$5.0\ 10^{-4}$
sites de l'alumine	$3.85\ 10^{-4}$	$1.15\ 10^{-4}$	$0.23\ 10^{-4}$
somme des deux	$8.85\ 10^{-4}$	$6.15\ 10^{-4}$	$5.23\ 10^{-4}$
sites du binaire	$8.9\ 10^{-4}$	$5.45\ 10^{-4}$	$3.2\ 10^{-4}$

Nous pouvons donc noter une assez bonne concordance entre les valeurs déterminées en utilisant l'additivité des grandeurs physiques de l'alumine et de la silice dans le cas où la masse totale est la plus grande. Par contre, pour les faibles quantités de solide, la différence est importante. Cette dernière sera expliquée ultérieurement.

II-3-2- Additivité des propriétés acide-base

Dans le code de calcul FITEQL, modifié pour qu'il effectue un calcul de spéciation et non plus un ajustement de constantes, nous avons défini deux sites de surface différents, un pour la surface de l'alumine, un pour la surface de la silice. Nous avons attribué à chacun de ces sites la concentration et les constantes d'acidité de surface correspondant à l'oxyde qu'il représente. Nous avons tracé la courbe de titrage acide-base hypothétique de ce système pour les trois compositions différentes du mélange alumine-silice, et nous avons confronté le résultat aux courbes expérimentales. Ceci est illustré par les figures 67, 68 et 69.

On peut alors remarquer que cette modélisation du système ne peut prévoir le comportement du mélange à l'équilibre. Nous avons alors cherché à identifier la cause de cette différence, correspondant, d'après l'allure des courbes tracées à des temps différents, à un masquage progressif des sites de l'alumine.

La fixation de molécules H_4SiO_4 sur une surface d'oxyde ayant déjà été mise en évidence (SIGG et al 1984), nous avons pensé à tenir compte de leur complexation par les sites de l'alumine dans les essais de modélisation suivants. H_4SiO_4 provient de la

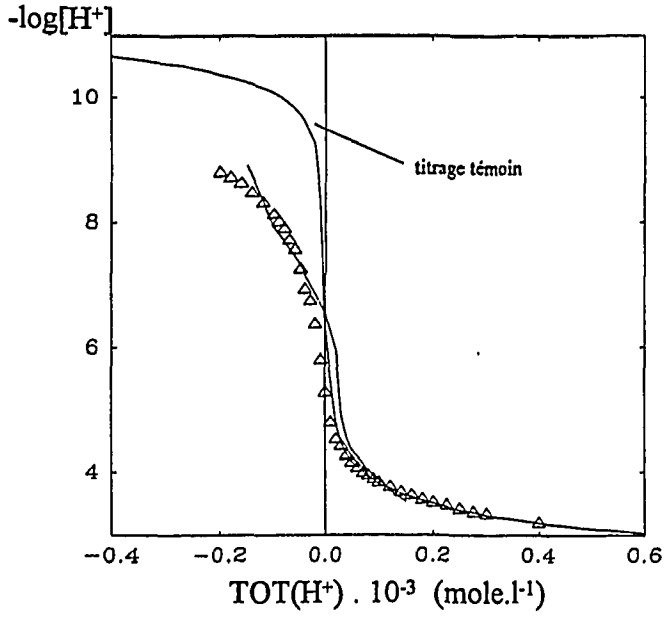


figure 67: Titrage acide-base du binaire 3-50: courbe expérimentale (triangles blancs) et courbe calculée (trait plein) à partir de l'hypothèse d'additivité (premier essai)

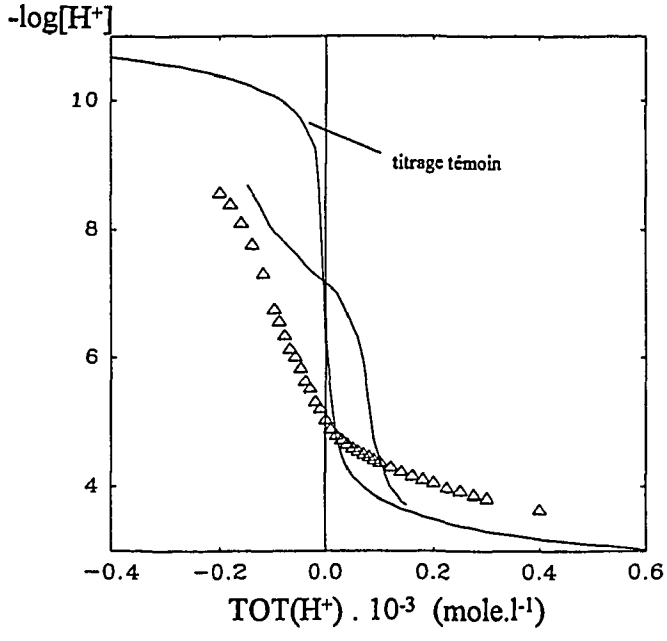


figure 68: Titrage acide-base du binaire 15-50: courbe expérimentale (triangles blancs) et courbe calculée (trait plein) à partir de l'hypothèse d'additivité (premier essai)

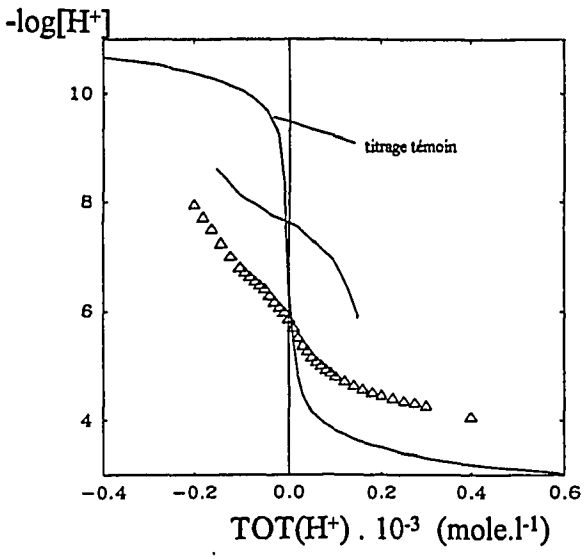


figure 69: Titrage acide-base du binaire 50-50: courbe expérimentale (triangles blancs) et courbe calculée (trait plein) à partir de l'hypothèse d'additivité (premier essai)

dissolution de la silice, et est présent en solution dans le domaine de -log[H^+] qui nous intéresse, c'est-à-dire borné à 4 et 8.

Ce n'est par contre pas le cas des ions Al^{3+} qui n'apparaissent en solution par dissolution de l'alumine qu'à des -log[H^+] inférieurs à 4, et qui ne peuvent donc pas se retrouver fixés sur la surface de la silice.

La concentration totale des molécules H_4SiO_4 dans le système est donnée par le produit de solubilité de la silice, la dissolution de cette dernière étant achevée après un temps de séjour dans la solution de 7 jours. Cette dissolution s'exprime par:

$$SiO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4 \qquad \log K_s = -3{,}54$$

La valeur de $\log K_s$ est extraite de la banque de données de MINEQL (WESTALL et al 1976). Elle nous permet de calculer la concentration totale en H_4SiO_4 égale à $[H_4SiO_4]=2.88\ .10^{-4}$ mole.l^{-1}. L'équilibre ci-dessus ne faisant pas intervenir de proton, la valeur de la concentration totale reste constante quand -log[H^+] varie. D'après ses constantes d'acidité (WESTALL et al 1976), la déprotonation de H_4SiO_4 n'intervient

dans notre système que pour des -log[H+] supérieurs à 8.5 et n'est donc pas prise en compte dans notre modélisation.

Nous proposons de faire intervenir H_4SiO_4 dans les réactions de surface suivantes, proposées par SIGG et al (1984):

$$SOH + H_4SiO_4 \rightleftharpoons SOSi(OH)_3 + H_2O \qquad \log K_{0.1.1} = 7.7$$
$$SOH + H_4SiO_4 \rightleftharpoons SH_2SiO_4^- + H^+ + H_2O \qquad \log K_{1.1.1} = 1.9$$

Les constantes $K_{0.1.1}$ et $K_{1.1.1}$ ont été déterminées par ajustement numérique de la courbe de titrage du binaire 50-50. Leurs valeurs sont ensuite considérées comme données expérimentales et utilisées pour le calcul des courbes de titrage théoriques des binaires 50-15 et 50-3. Cette nouvelle modélisation, qui ne remet pas en cause la première description de notre système mais au contraire en améliore la précision, donne les résultats présentés figure 70.

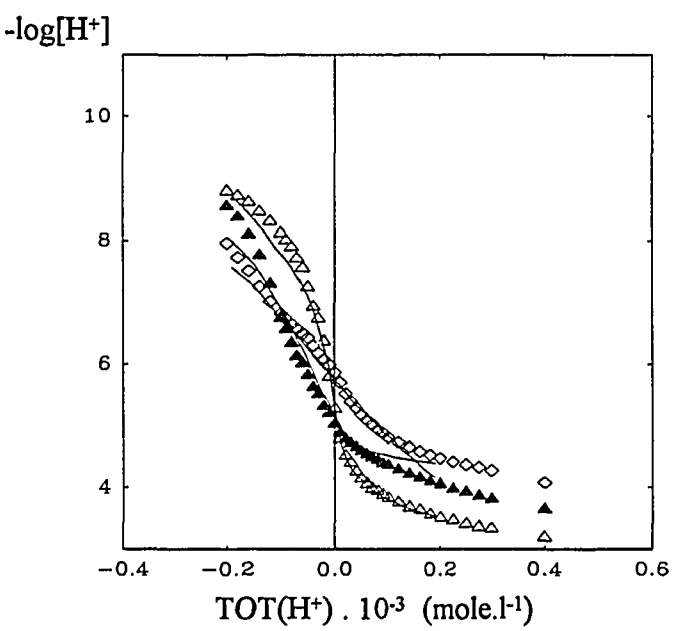


figure 70: Titrage acide-base des binaires 3-50 (triangles blancs), 15-50 (triangles noirs), et 50-50 (carrés blancs): courbes expérimentales (points) et courbes calculées (traits pleins) à partir de l'hypothèse d'additivité (deuxième essai)

Cette figure montre une assez bonne concordance entre le résultat de notre modélisation et ce que donne l'expérience. Les courbes de titrage acide-base des **trois mélanges** alumine-silice étudiés peuvent donc être retrouvées en utilisant la **même description** des réactions de surface, auxquelles sont associées les **mêmes constantes.**

Les concentrations en sites de surface utilisées sont celles qui ont été directement déterminées dans la suspension. En effet, la dissolution de la silice provoque une diminution du nombre de sites de surface, ce qui expliquerait les différences de concentrations observées dans le tableau XII.

II-3-3- Additivité des propriétés complexantes

Dans cette nouvelle étape nous allons essayer de reproduire les courbes de sorption de l'ytterbium sur les trois mélanges en conservant la même définition du système que celle qui a permis de décrire les propriétés acide-base, et en ajoutant aux réactions déjà proposées les équilibres de complexation de l'ytterbium décrits par les équations suivantes:

sur les sites de l'alumine:

$$SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb^{2+} + H^+ \qquad \log K_{1.1.1} = 1.7$$

sur les sites de la silice:

$$2\,H_2O + SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb(OH)_2 + 3\,H^+ \qquad \log K_{3.1.1} = -16.0$$

Les constantes de complexation sont celles déterminées sur les oxydes simples.
Les courbes expérimentale et calculée de sorption de l'ytterbium sur les trois binaires sont présentées figure 71.

La description du système proposée permet de bien reproduire les propriétés complexantes de la surface des trois mélanges. La composition du mélange influe sur les courbes de sorption de la facon suivante:

- pour le binaire 50-50, la quantité de sites disponibles sur l'alumine est suffisante pour recevoir à la fois les ions Yb^{3+} et H_4SiO_4. L'ytterbium, qui forme en priorité les complexes avec la surface de l'alumine car les plus stables, ne se fixe pratiquement pas sur la silice.

- dans le cas du binaire 50-15, on observe un mécanisme de fixation en deux

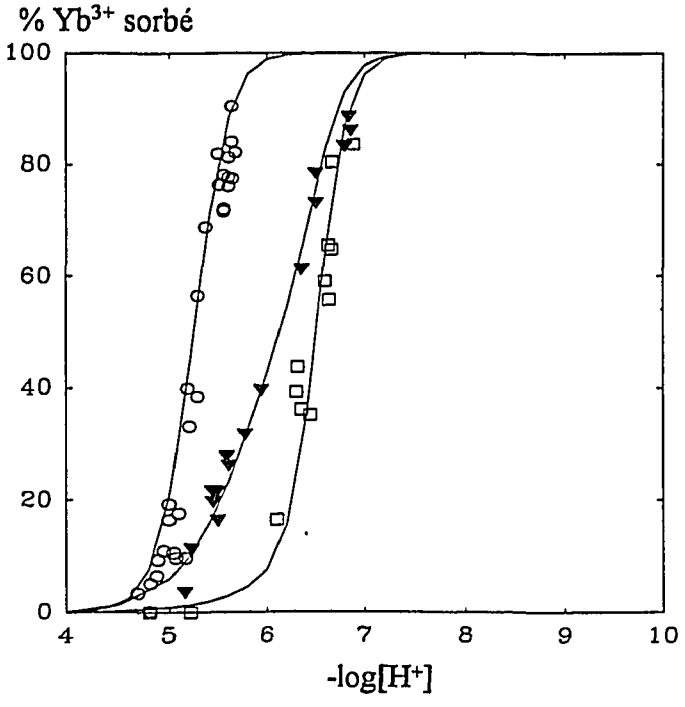


figure 71: Adsorption de l'ytterbium sur les binaires 3-50 (carrés blancs), 15-50 (triangles noirs), et 50-50 (ronds blancs): courbes expérimentales (points) et courbes calculées (traits pleins) à partir de l'hypothèse d'additivité (deuxième essai)

étapes, la première correspondant à la sorption de l'ytterbium sur les sites de l'alumine, et la seconde à la récupération par les sites de la silice des ions Yb^{3+} n'ayant pu se fixer sur l'alumine par manque de place. En effet, les sites de l'alumine moins nombreux ici ne peuvent plus recevoir l'ensemble des ions Yb^{3+} et H_4SiO_4.

- Le même mécanisme est observé pour le binaire 50-3, avec cette fois-ci une saturation presque instantanée des sites de l'alumine très peu nombreux. Les ions Yb^{3+} se retrouvent donc en quasi totalité sur la silice.

II-3-4- Courbes de répartition des espèces de surface.

Pour illustrer l'influence de la fixation de H_4SiO_4 sur l'alumine, nous avons comparé les courbes de répartition des complexes de surface (figures 72, 74 et 76) à ce qu'elles seraient si ces ions n'avaient pas été introduits dans la description du système (figures 73, 75 et 77).

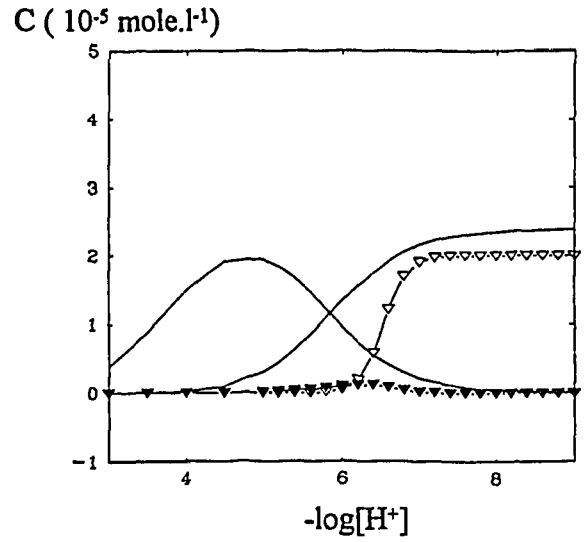


figure 72: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 3-50 avec complexation par l'ytterbium et H_4SiO_4

traits pleins: sites aluminols occupés par H_4SiO_4

triangles noirs: sites aluminols occupés par Yb^{3+}

triangles blancs: sites silanols occupés par Yb^{3+}

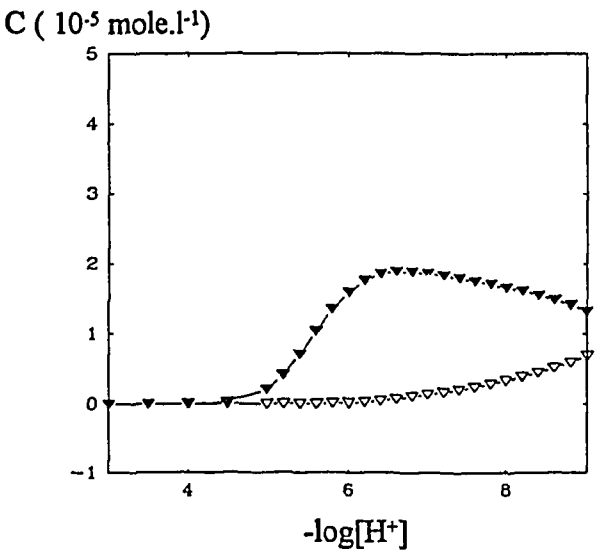


figure 73: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 3-50 avec complexation par l'ytterbium seul

triangles noirs: sites aluminols occupés par Yb^{3+}

triangles blancs: sites silanols occupés par Yb^{3+}

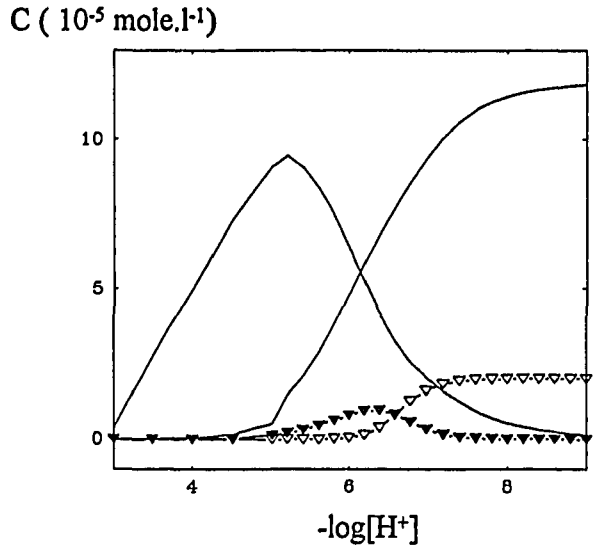


figure 74: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 15-50 avec complexation par l'ytterbium et H_4SiO_4

traits pleins: sites aluminols occupés par H_4SiO_4

triangles noirs: sites aluminols occupés par Yb^{3+}

triangles blancs: sites silanols occupés par Yb^{3+}

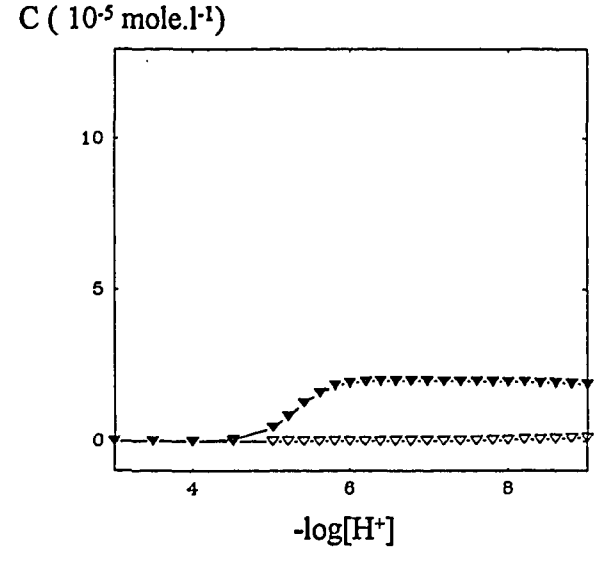


figure 75: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 15-50 avec complexation par l'ytterbium seul

triangles noirs: sites aluminols occupés par Yb^{3+}

triangles blancs: sites silanols occupés par Yb^{3+}

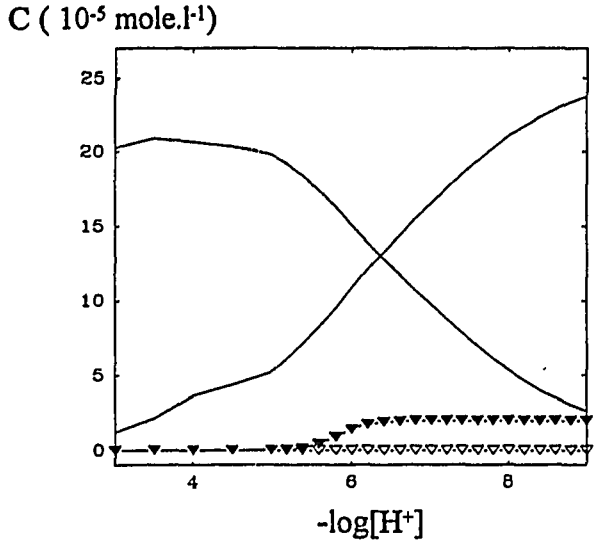


figure 76: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 50-50 avec complexation par l'ytterbium et H_4SiO_4

traits pleins: sites aluminols occupés par H_4SiO_4

triangles noirs: sites aluminols occupés par Yb^{3+}

triangles blancs: sites silanols occupés par Yb^{3+}

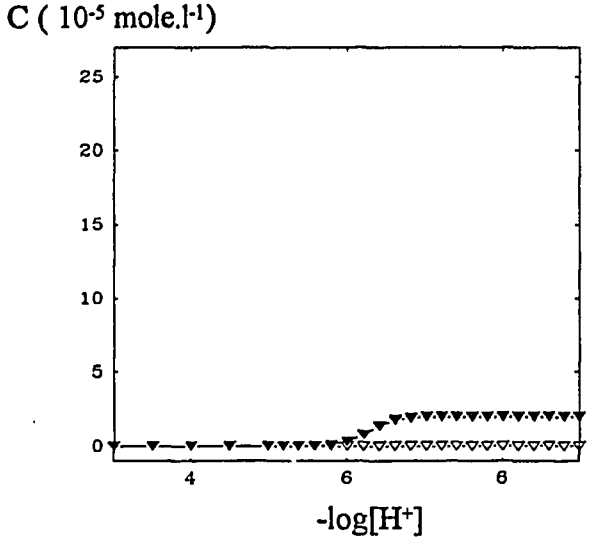


figure 77: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 50-50 avec complexation par l'ytterbium seul

triangles noirs: sites aluminols occupés par Yb^{3+}

triangles blancs: sites silanols occupés par Yb^{3+}

On s'aperçoit que la présence de H_4SiO_4 permet aux complexes de surface de la silice de se former, alors que cela ne leur aurait été pratiquement pas permis en son absence. Dans le cas du binaire 50-3, la dissolution de la silice a même pour effet de déplacer presque totalement les complexes de surface de l'alumine vers la silice, et donc de repousser vers les valeurs de -log[H^+] plus basiques le début de leur formation d'environ deux unités log.

II-3-5- Conclusion

La dissolution de la silice suivie de la fixation de H_4SiO_4 sur les sites de l'alumine permet donc bien d'interpréter le manque d'additivité apparente des constantes de surface. Cette additivité existe cependant puisque les mêmes constantes d'acidité de surface et les mêmes constantes de complexation de surface sont utilisées pour décrire aussi bien le comportement des oxydes simples que celui de leur mélange, et ceci quelle que soit la composition de ce dernier. C'est cette dissolution de la silice qui rend caduque la première approche utilisée pour étudier les binaires, et qui consistait à considérer le binaire d'oxyde comme un matériau nouveau. En effet, si la dissolution n'est pas introduite dans la définition du système dès le départ, les constantes ajustées par la suite seront fausses car associées à plusieurs équilibres en même temps. Si au contraire on en tient compte, toujours en utilisant cette première approche, le nombre de paramètres à déterminer en même temps devient trop important pour donner des valeurs fiables. Pour obtenir des constantes réutilisables, il faut que le nombre de degrés de liberté, donc le nombre de constantes ou de concentrations totales à ajuster, soit faible.

L'approche la plus satisfaisante est donc la seconde, c'est à dire celle qui utilise la conservation des propriétés chimiques des sites aluminols et des sites silanols, et qui tient compte de la dissolution de la silice. Elle permet de plus de rendre cohérents tous les résultats expérimentaux obtenus sur les binaires, ce que ne pouvait faire la première, où tous les paramètres étaient réajustés.

III- La kaolinite

III-1- Introduction

Le but de l'étude entreprise dans cette thèse n'étant pas l'établissement d'un catalogue de constantes associées aux supports de sorption étudiés, mais la prédiction du comportement de mélanges physiques ou chimiques de matériaux de base parfaitement caractérisés, nous avons cette fois-ci, pour la kaolinite, abandonné l'ajustement de constantes à partir de résultats expérimentaux. Le peu d'intérêt d'une telle démarche ayant été démontré dans le paragraphe précédent, nous ne la reprendrons pas ici. Nous avons donc essayé de décrire le comportement de la kaolinite par le calcul grâce au modèle validé sur les oxydes simples et le binaire.

Pour rester dans le cadre de ce modèle et pour pouvoir utiliser le code de calcul vérifié dans les études précédentes alors que l'équilibre de dissolution n'est pas atteint, les hypothèses suivantes doivent être posées:

La dissolution

-n'affecte pas la surface spécifique

-ne modifie pas les constantes de surface

-produit une quantité de H_4SiO_4 en solution connue à un temps donné (WIELAND and STUMM 1992)

La kaolinite étant considérée comme un mélange chimique d'alumine et de silice contrairement au binaire qui constitue lui un mélange physique, il n'est pas possible de déterminer les paramètres cinétiques et physiques de ce nouveau matériau en combinant les propriétés des oxydes simples, comme cela était le cas pour le binaire. Nous avons donc tout d'abord procédé à cette détermination.

La kaolinite utilisée dans ce travail est synthétique (Sigma). Sa structure et sa qualité ont été vérifiées par le laboratoire des actinides et transferts (Jacques Ly, CEA/DESD/SGC) qui nous a fourni ce produit.

III-2- Détermination des paramètres cinétiques du support.

La kaolinite a la particularité d'avoir une vitesse de dissolution très lente. En effet,

cette dernière n'est toujours pas complète après un temps de contact solide-solution de 7 jours.

Cependant, comme le montre la figure 78, la courbe exprimant la quantité d'ytterbium fixé en fonction du temps n'est pas affectée par la dissolution de la kaolinite, puisque le temps de fixation de ce cation sur ce solide est égal a 30 minutes. Or, c'est cet équilibre que nous étudions. Si la quantité de H_4SiO_4 en solution est connue en un temps t, il est possible d'étudier l'équilibre de fixation de l'ytterbium sur la kaolinite en ce temps t, la dissolution de la kaolinite n'étant pas complète. Le temps t choisi pour cette étude est égal à 7 jours, ce qui nous permettra de comparer le binaire et la kaolinite.

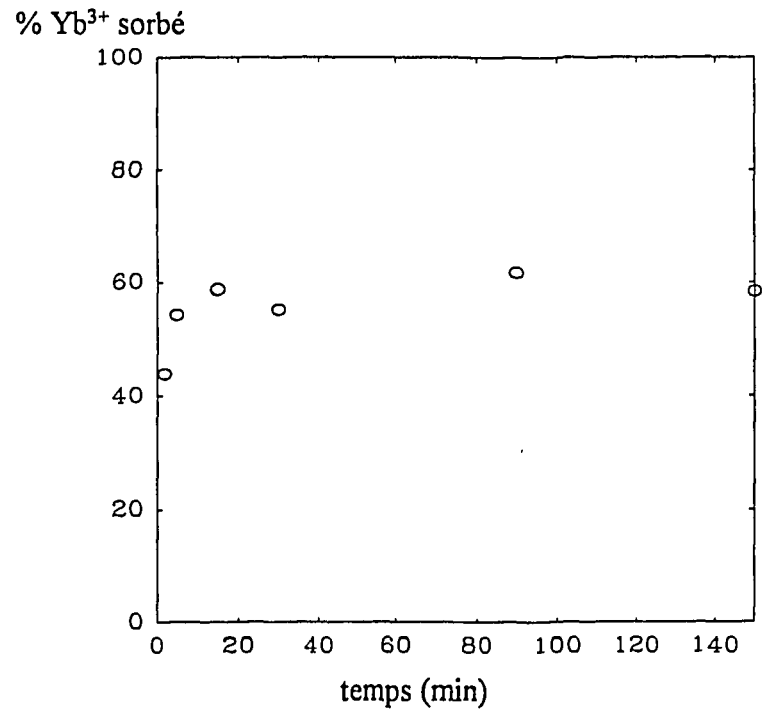


figure 78: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur la kaolinite

Il aurait été possible d'accélérer la dissolution de la kaolinite en portant la suspension à une température supérieure à celle du laboratoire. Dans ce cas, nous aurions pris le risque de modifier les paramètres physiques de la surface de la kaolinite, et en particulier sa surface spécifique. Ceci n'étant pas compatible avec les hypothèses de départ, nous n'avons pas choisi cette solution.

III-3- Détermination des paramètres physiques.

La concentration **totale** en moles de sites de surface par litre de suspension, la densité **totale** de sites de surface et la surface spécifique de la kaolinite sont déterminées de la même façon que celle utilisée pour les oxydes simples (voir courbes de saturation de la surface figure 79).

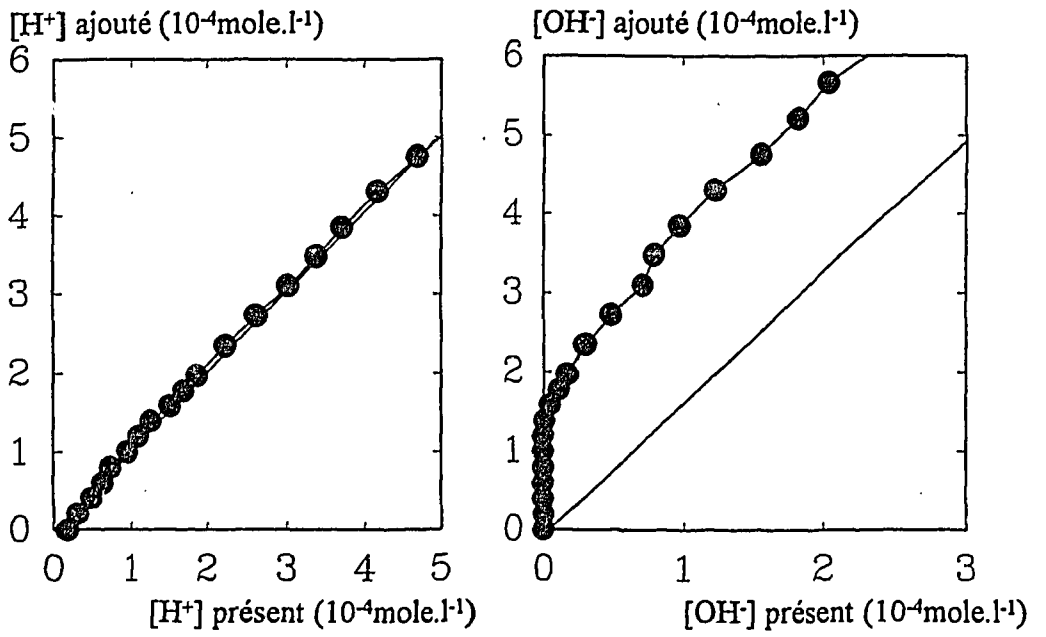


figure 79: Saturation de la surface de la kaolinite par H^+ et OH^-
ronds noirs: solide en suspension
traits pleins: solution seule

L'avantage de cette méthode de détermination est qu'elle donne directement la quantité de sites de surface disponibles dans le milieu, c'est-à-dire après l'action de la dissolution. Pour 100mg de kaolinite en suspension dans 50 cm^3 de la solution de nitrate de sodium, c'est à dire pour une concentration pondérale de 2 $g.l^{-1}$, la concentration totale en sites de surface est égale à 1.3 10^{-4} $mole.l^{-1}$, ce qui donne, pour une surface B.E.T. de 13.7 $m^2.g^{-1}$, une densité totale de sites ayant pour valeur 2.9 $sites.nm^{-2}$.

III-4- Modélisation

La kaolinite est un matériau complexe de par sa nature chimique (c'est un silicate d'aluminium) et de par sa structure en feuillets formés de deux couches, une octaédrique à base d'aluminium, et l'autre tétraédrique à base de silicium. Nous avons choisi de contourner les difficultés dûes à cette complexité en simplifiant le système. Pour calculer les courbes théoriques de titrage acide-base et de sorption, nous utilisons les paramètres physiques obtenus précedemment et la même définition du système solution-solide que celle utilisée pour le binaire. La surface de la kaolinite est donc décrite comme composée de seulement deux types de sites de surface, les sites silanols et les sites aluminols. La répartition entre sites silanols et sites aluminols se fait d'après la stoechiométrie de la kaolinite. Sa formule brute étant $Al_2Si_2O_7$, il y a sur sa surface autant de sites aluminols que de sites silanols. Leurs concentrations respectives sont donc:

- Pour les sites silanols : $[SOH]_{Si} = 0.65\ 10^{-4}$ mole.l^{-1}
- Pour les sites aluminols : $[SOH]_{Al} = 0.65\ 10^{-4}$ mole.l^{-1}

Les constantes d'acidité de surface et les constantes de complexation de surface associées à ces sites sont supposées être les mêmes que celles se rapportant aux sites aluminols de l'alumine seule et aux sites silanols de la silice seule.

De plus, la dissolution de la kaolinite engendre en solution les mêmes ions Al^{3+} et H_4SiO_4 que ceux apparaissant lors de la dégradation de l'alumine et de la silice seules en suspension. Dans le domaine de -log[H^+] où nous travaillons, la présence de l'aluminium en solution peut ne pas être prise en compte pour la kaolinite, comme pour l'alumine seule et le binaire. Nous avons conservé pour cette étude les mêmes constantes associées à H_4SiO_4 que celles utilisées dans le cas du mélange alumine-silice. Dans ce dernier cas, l'équilibre de dissolution de la silice est atteint après un temps de contact solution-solide égal à 7 jours. Nous avons alors pu utiliser la constante thermodynamique de solubilité de la silice pour calculer la quantité de H_4SiO_4 présent en solution dans ce système. Par contre, nous avons choisi pour des raisons évoquées plus haut de ne pas attendre la fin de la dissolution de la kaolinite.

Nous avons donc estimé la quantité de H_4SiO_4 présent en solution après une semaine de contact entre la kaolinite et la solution de nitrate de sodium à partir des

études de cinétique de dégradation menées par WIELAND et STUMM (1992). Nous supposerons dans tous les calculs effectués par la suite que cette quantité est égale à 8 10^{-4} mole.l^{-1} pour 100mg de kaolinite dans une solution 0.1 molaire de nitrate de sodium.

Les constantes de fixation de H_4SiO_4 sur les sites aluminols, déterminées dans le paragraphe précédent, sont quant à elles réutilisées pour la kaolinite. Les constantes d'acidité de surface des sites aluminols et silanols, ainsi que les constantes de complexation de l'ytterbium introduites dans le code de calcul sont celles qui ont été déterminées sur les oxydes simples. Aucun ajustement de quelque paramètre que ce soit n'a donc été effectué.

Le système kaolinite-solution est décrit dans notre modèle par les équations suivantes:

pour Yb^{3+} sur les sites aluminols:

$$SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb^{2+} + H^+ \qquad K_{1.1.1}$$

pour Yb^{3+} sur les sites silanols:

$$2\,H_2O + SOH + Yb^{3+} \rightleftharpoons SOYb(OH)_2 + 3\,H^+ \qquad K_{3.1.1}$$

pour H_4SiO_4 sur les sites aluminols:

$$SOH + H_4SiO_4 \rightleftharpoons SOSi(OH)_3 + H_2O \qquad K_{0.1.1}$$

$$SOH + H_4SiO_4 \rightleftharpoons SH_2SiO_4^- + H^+ + H_2O \qquad K_{1.1.1}$$

La stoechiométrie utilisée ici pour les complexes de surface de l'ytterbium correspond au degré de saturation de surface de la kaolinite. Les constantes utilisées sont rassemblées dans le tableau XIII suivant:

TABLEAU XIII

		Aluminols	Silanols
Yb^{3+}	$\log K_{1.1.1(int)}$	1.7	
	$\log K_{3.1.1(int)}$		-16.0
H_4SiO_4	$\log K_{0.1.1(int)}$	7.7	
	$\log K_{1.1.1(int)}$	1.9	

Les courbes expérimentale et calculée de titrage de la kaolinite sont présentées figure 80.

La description du système proposée permet de bien reproduire les propriétés acide-base de la surface de la kaolinite dans le domaine de -log[H^+] qui nous intéresse.

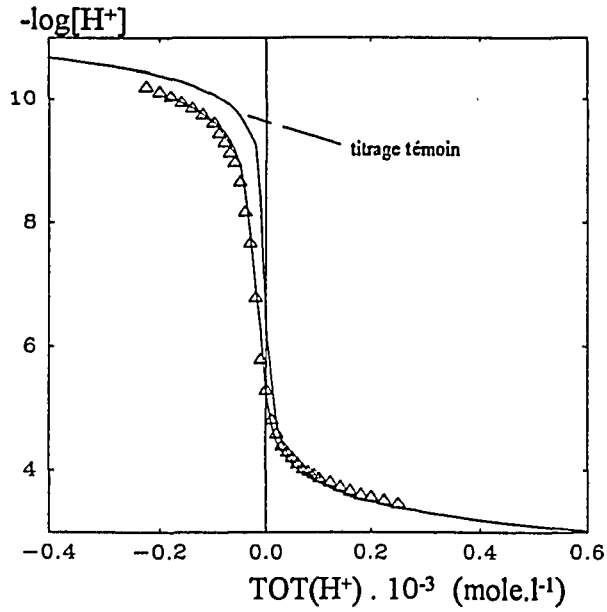


figure 80: Titrage acide-base de la kaolinite: courbe expérimentale (triangles blancs) et courbe calculée (trait plein) à partir de l'hypothèse d'additivité

Les courbes de sorption sur 100mg de kaolinite sont elles représentées figure 81.

Là encore, le modèle proposé donne une bonne image de la réalité. Ces courbes s'apparentent à celles observées et calculées pour le mélange 15mg alumine-50mg silice. On observe comme dans ce cas un mécanisme de fixation en deux étapes, la première correspondant à la sorption de l'ytterbium sur les sites aluminols, et la seconde à la récupération par les sites silanols des ions Yb^{3+} restant après saturation des sites aluminols .

III-5- Courbes de répartition des espèces de surface

La figure 82 nous permet de mesurer l'influence de la fixation de H_4SiO_4 sur la

charge de la surface de la kaolinite et sur le point de charge nulle.

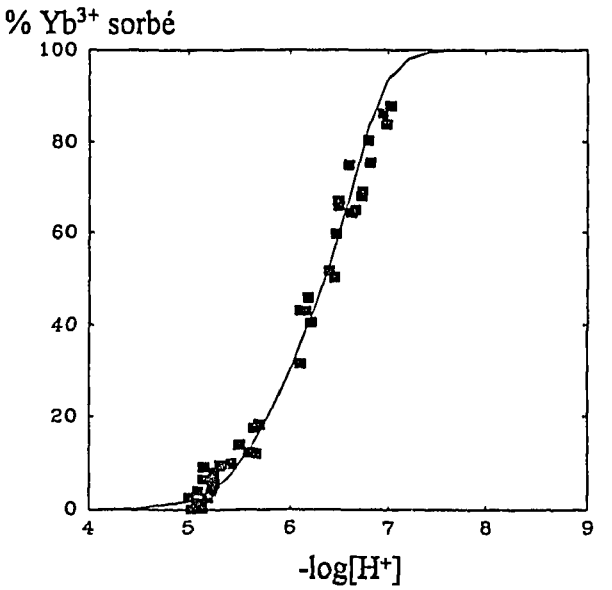


figure 81: Adsorption de l'ytterbium sur la kaolinite: courbe expérimentale (carrés noirs) et courbe calculée (trait plein) à partir de l'hypothèse d'additivité

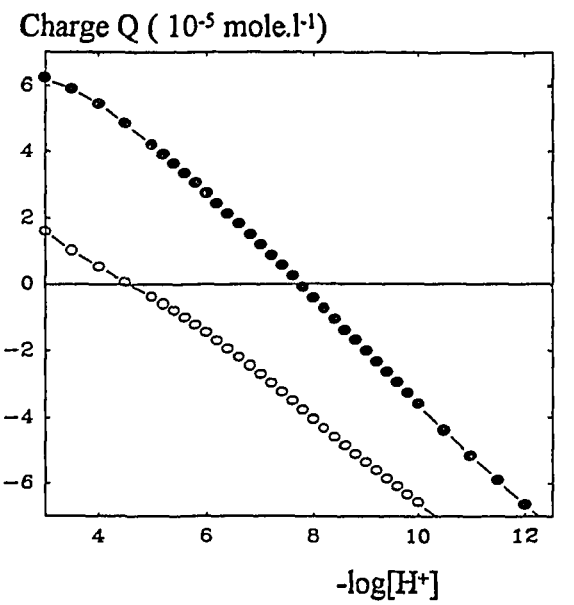


figure 82: charge de surface de la kaolinite.

ronds blancs: avec fixation de H_4SiO_4

ronds noirs: sans fixation de H_4SiO_4

Lorsque nous calculons la charge de surface sans tenir compte de la fixation de H_4SiO_4, nous remarquons que le point de charge nulle se situe vers $-\log[H^+] = 8$. Une valeur plus précise de ce point peut être déterminée par le calcul en appliquant la définition du point de charge nulle (WILLIAMS and WILLIAMS 1978):

$$[SOH_2^+]_{Si} + [SOH_2^+]_{Al} = [SO^-]_{Si} + [SO^-]_{Al}$$

ce qui donne:

$$pH_{zpc} = \frac{1}{2}\left[pKa^{\text{aluminol}}_{-1-1.0(int)} + pKa^{\text{aluminol}}_{-1.1.0(int)} + pKa^{\text{silanol}}_{-1.1.0(int)} + \log\left(Ka^{\text{aluminol}}_{-1-1.0(int)} + Ka^{\text{silanol}}_{-1.1.0(int)}\right)\right]$$

d'où $pH_{zpc} = 7.75$

Nous constatons ensuite que la sorption de H_4SiO_4 sur les sites aluminols diminue fortement la valeur du point de charge nulle qui se situe à environ $-\log[H^+] = 5$. La conséquence de ce changement de charge de surface sur la fixation de l'ytterbium est de stabiliser dans un premier temps les complexes de surface positifs, comme le souligne la comparaison entre les courbes de répartition des complexes de surface avec (figure 83) et sans (figure 84) fixation de H_4SiO_4 .

La charge de surface, positive au moment où commence la fixation de l'ytterbium lorsque H_4SiO_4 est absent, devient négative quand la dissolution a lieu, ce qui facilite l'approche de Yb^{3+}. Dans un deuxième temps, la formation des complexes de surface est freinée par la diminution des sites aluminols disponibles. Ceci a pour effet d'agrandir à gauche et à droite la zone de $-\log[H^+]$ où se produit la fixation de l'ytterbium.

La figure 85 représente l'évolution de la charge de surface de la kaolinite quand l'ytterbium se fixe, avec et sans fixation de H_4SiO_4.

III-6- Conclusion

Les propriétés acide-base et la sorption de l'ytterbium sur la surface de la kaolinite peuvent être interprétées en termes d'additivité des constantes d'acidité de surface et des constantes de complexation de surface des sites silanols et des sites aluminols. Ces

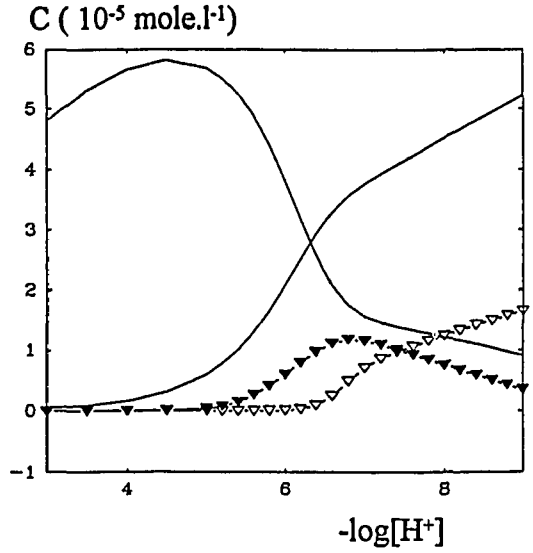


figure 83: Courbes de répartition des espèces de surface de la kaolinite avec complexation par l'ytterbium et H_4SiO_4

traits pleins: sites aluminols occupés par H_4SiO_4

triangles noirs: sites aluminols occupés par Yb^{3+}

triangles blancs: sites silanols occupés par Yb^{3+}

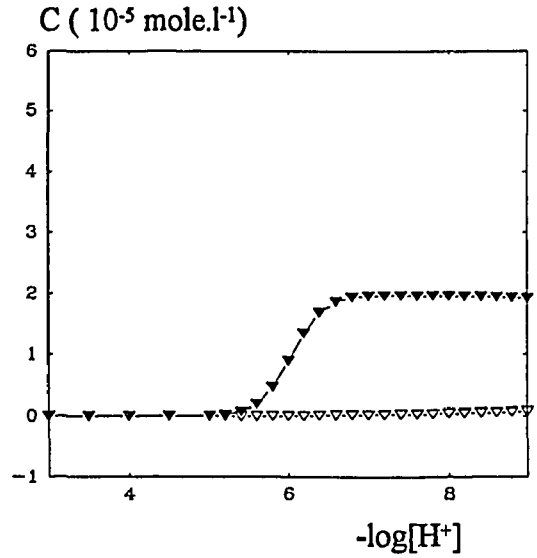


figure 84: Courbes de répartition des espèces de surface de la kaolinite avec complexation par l'ytterbium seul

triangles noirs: sites aluminols occupés par Yb^{3+}

triangles blancs: sites silanols occupés par Yb^{3+}

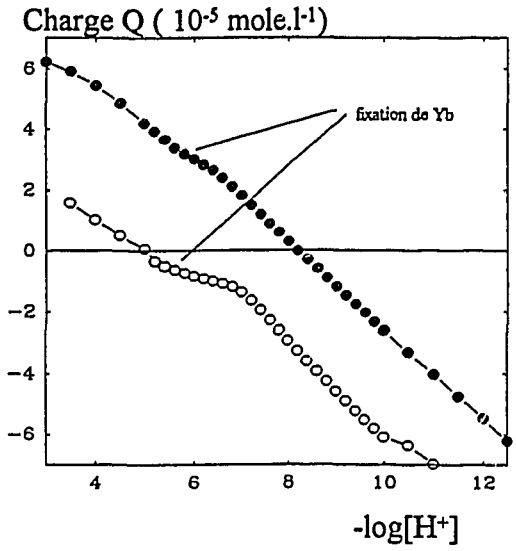


figure 85: Variation de la charge de surface de la kaolinite avec fixation de l'ytterbium

ronds blancs: avec fixation de H_4SiO_4

ronds noirs: sans fixation de H_4SiO_4

constantes ont été déterminées sur des oxydes simples, l'alumine et la silice, et donc de manière indépendante. Les concentrations en sites de surface sont cohérentes avec la stoechiométrie de la kaolinite. Nous pouvons alors conclure que non seulement le modèle de complexation de surface donne une bonne interprétation des propriétés acide-base de la kaolinite, mais aussi que ce modèle peut prédire son comportement protolytique en utilisant simplement des constantes déterminées indépendemment, en tenant compte de sa dissolution, et sans aucun ajustement de paramètre. Il en est de même pour la fixation de l'ytterbium.

Le nombre restreint de sites aluminols participant à la fixation de Yb^{3+} s'explique par la fixation sur les sites aluminols de H_4SiO_4 émis au cours de la dissolution de la kaolinite, ce qui a pour effet de masquer ces sites vis-à-vis des ions Yb^{3+}.

L'apparition des ions Al^{3+} dûe à la dissolution de la kaolinite ne se fait pas dans notre domaine d'étude de la sorption, et ne vient donc pas perturber le milieu. Nous observons dans le système kaolinite-solution étudié une saturation des sites aluminols suivie d'une fixation des ions Yb^{3+} en excès sur les sites silanols.

Le modèle utilisé pour décrire la surface de la kaolinite est le plus simple possible puisqu'il la considère comme étant composée de seulement deux types de sites de surface différents, dont les concentrations suivent sa stoechiométrie. Ce modèle est cohérent avec sa structure géométrique en feuillets constitués de deux faces différentes, une

aluminol et une silanol. La seule complication apportée est la prise en compte de la dissolution suivie de la fixation sur les sites aluminols de H_4SiO_4 créés au cours de la dégradation.

On trouve généralement dans la littérature une description plus complexe de la surface de la kaolinite. En effet certains auteurs font une différence entre sites de coin et sites de surface suivant la position du site sur le feuillet de kaolinite. Ils identifient d'ailleurs deux points de charge nulle, un pour les sites de coin, et un pour la surface globale. Les valeurs du point de charge de coin nulle se situent dans un intervalle 7.5-7.8 (FLEGMANN et al 1969, FERRIS and JEPSON 1975, RAND and MELTON 1977, WILLIAMS and WILLIAMS 1978). Ceci correspond à la valeur du point de charge nulle que nous observons quand la dissolution n'intervient pas. Cette valeur peut être considérée comme intrinsèque car elle ne dépend que de la nature de la surface. Le point de charge totale nulle correspond généralement à une valeur proche de 5 (PARKS 1967), à laquelle on peut associer le point de charge nulle apparent que nous observons quand la dissolution est effective.

La répartition en sites de coin et sites de surface n'étant pas nécessaire pour décrire les courbes de titrage et de sorption que nous traçons, nous n'avons pas jugé utile d'en tenir compte. Ce choix ne remet pas en cause l'opportunité d'une telle différenciation, mais correspond à notre souci de n'atteindre que le degré de complexité nécessaire et suffisant du modèle décrivant les phénomènes observés.

CHAPITRE V:
TESTS AUX LIMITES

NEXT PAGE(S)
left BLANK

CHAPITRE V: TESTS AUX LIMITES

I- Introduction

Parallèlement aux études constituant notre fil directeur, nous avons cherché à observer un décrochage éventuel du modèle utilisé. Pour cela, nous nous sommes placés dans des champs expérimentaux qui sont réputés poser des problèmes aux modèles de complexation de surface.

Les études du binaire alumine-silice d'une part et de la kaolinite d'autre part constituent le premier de ces tests aux limites du modèle. En effet, ce dernier n'avait jusqu'alors donné que peu de résultats, pas toujours satisfaisants, sur les mélanges d'oxydes et sur les argiles. Les résultats présentés dans le chapitre IV montrent que la complexation de surface peut être utilisée pour interpréter le comportement de tels milieux.

Par contre, le modèle utilisé montre quelques signes de faiblesse lorsque l'on se rapproche de la saturation de la surface, pour les surfaces d'oxyde possèdant une densité de sites assez élevée. Ceci est le cas pour la goethite, pour laquelle est apparue une différence dans les constantes des complexes les plus chargés, déterminées par FITEQL pour différents degrés de saturation de la surface. La première interprétation de cette différence est l'existence d'interactions latérales à courte distance entre complexes de surface. Dans le premier paragraphe, nous proposons d'étudier plus profondément ce phénomène, de lui trouver une interprétation plus complète, et de mesurer son influence sur la qualité des constantes de complexation de surface déterminées sur des surfaces de densité de sites variables.

Le deuxième paragraphe regroupera quant à lui les études menées sur les effets de la force ionique sur les courbes de sorption. En effet, il est souvent reproché au modèle à capacitance constante de ne pouvoir être utilisé que pour des forces ioniques égales ou supérieures à 0.1. Nous proposons donc d'infirmer ou de confirmer cette affirmation en travaillant sous cette limite, et de trouver une interprétation aux changements dûs à la force ionique.

II- Etude des réarrangements de surface

II-1- Expériences et interprétation

Pour les raisons évoquées dans le deuxième chapitre, cette étude est effectuée sur la surface de l'alumine.

Considérons les équilibres de surface suivants:

$$SOHYb^{3+} \rightleftharpoons SOYb^{2+} + H^+$$
$$H_2O + SOYb^{2+} \rightleftharpoons SOYb(OH)^+ + H^+$$
$$H_2O + SOYb(OH)^+ \rightleftharpoons SOYb(OH)_2 + H^+$$

Lorsque le degré de saturation de la surface augmente, les interactions électrostatiques latérales apparaissent entre les espèces les plus chargées jusqu'à devenir assez importantes pour déplacer les équilibres ci-dessus vers la droite. Cela a pour effet de diminuer la concentration en complexe de surface à forte charge, et par répercussion à diminuer la grandeur $K_{s,q,r}$ associée à sa formation. Ces interactions étant plus fortes quand la charge du complexe de surface est élevée, leur influence sur les valeurs des $K_{s,q,r}$ est plus élevée.

Nous avons étudié les variations de la concentration en ytterbium en solution et de -log[H^+] en fonction du temps dans des suspensions contenant les mêmes quantités d'alumine (10mg dans 50 cm^3 de solution) et d'ytterbium (2.10^{-5} $mole.l^{-1}$), et ayant le même -log[H^+] initial. Ces conditions correspondent au degré de saturation de la surface le plus élevé de notre étude. Cette évolution est illustrée figure 86.

Nous pouvons remarquer que:

- la cinétique de fixation de l'ion Yb^{3+} est rapide: tout l'ytterbium est sorbé au bout d'une heure de contact avec le solide.

- le -log[H^+] de la solution en contact avec l'oxyde diminue lentement en fonction du temps. La suspension étant sous atmosphère d'azote, isolée du milieu extérieur pendant toute la durée du contact solution-oxyde, la variation de -log[H^+] observée ne peut être dûe qu'à une évolution du système que nous étudions. Dans ce système, une apparition de protons dans la solution ne peut être que la conséquence d'une ou plusieurs des réactions décrites par les équilibres de surface mentionnés plus haut dans le texte.

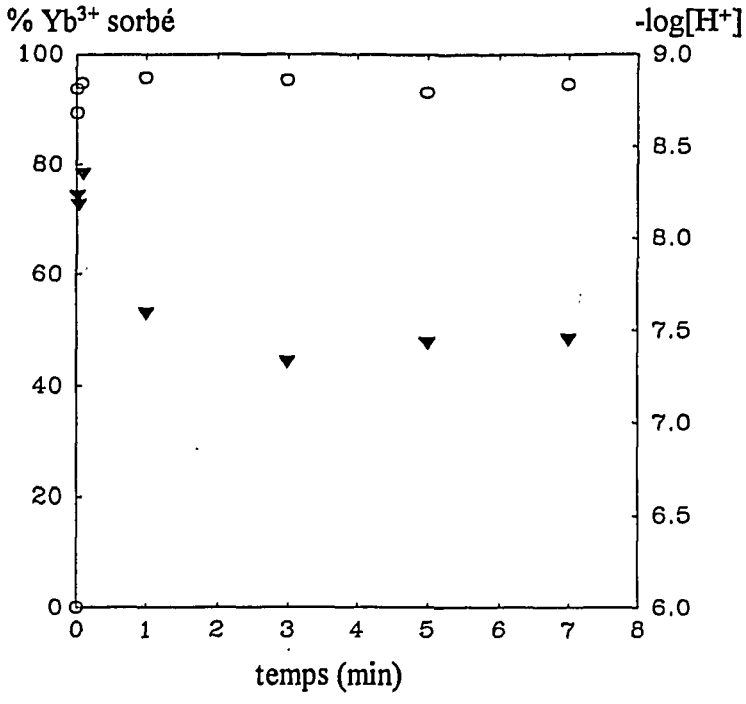


figure 86: Evolution de la concentration en ytterbium en solution (ronds blancs) et de -log[H^+] (triangles noirs) dans un mélange alumine-solution de nitrate de sodium-ytterbium

Pour obtenir plus d'informations sur cette évolution, nous avons tracé les courbes de sorption de l'ytterbium sur l'alumine en faisant varier le temps de contact suspension-ytterbium jusqu'à obtenir des courbes superposables. Toutes les autres conditions expérimentales relatives aux courbes de sorption sont les mêmes. Les courbes (% Yb^{3+} adsorbé) = f(t,pH) pour R = 0,26 (figure 87) confirment les conclusions du premier type de courbe. On observe en effet que plus le temps de contact augmente, plus les courbes se redressent vers les pH acides.

Les valeurs des constantes $K_{s,q,r}$ déduites de l'interprétation de ces courbes sont rassemblées dans le tableau XIV.

L'évolution des valeurs des $K_{s,q,r}$ confirme l'apparition progressive des complexes de surface les moins chargés dûe aux réarrangements de surface.

L'examen simultané des figures 86 et 87 met en évidence deux cinétiques régissant les réactions étudiées: une cinétique rapide pour les réactions solution-surface, et une

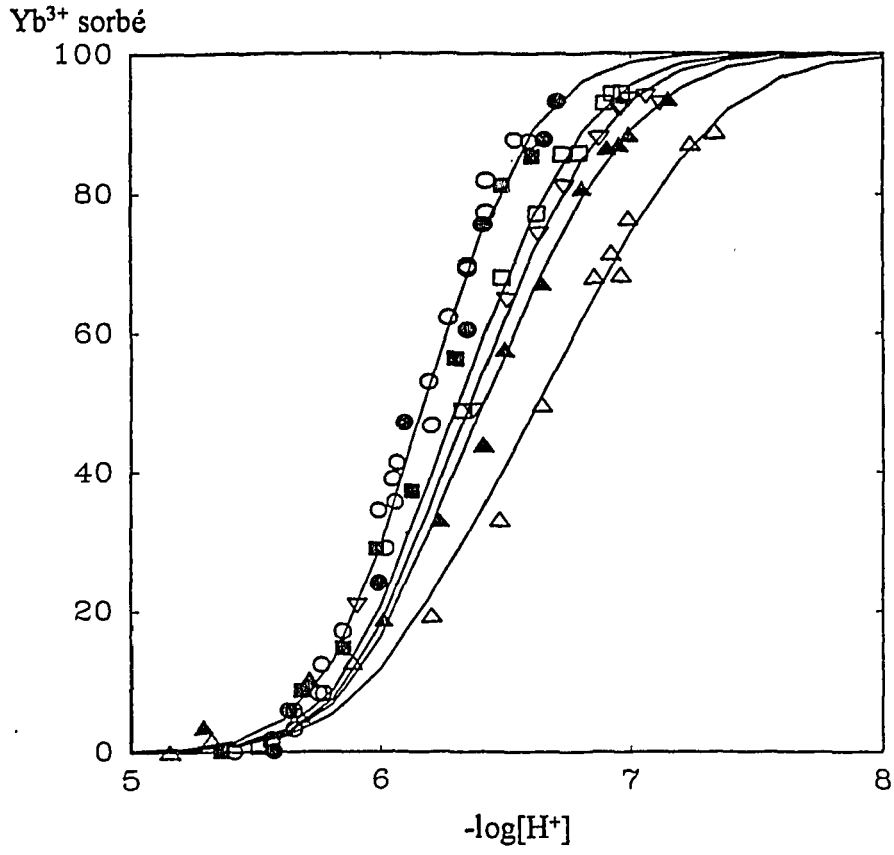


figure 87: Adsorption de l'ytterbium sur l'alumine: évolution des courbes en fonction du temps de contact solide-solution.

Triangles blancs pointe en haut: 1 heure de contact

triangles noirs: 1 jour de contact

triangles blancs pointe en bas: 3 jours de contact

carrés blancs: 6 jours de contact

ronds blancs: 7 jours de contact

carrés noirs: 9 jours de contact

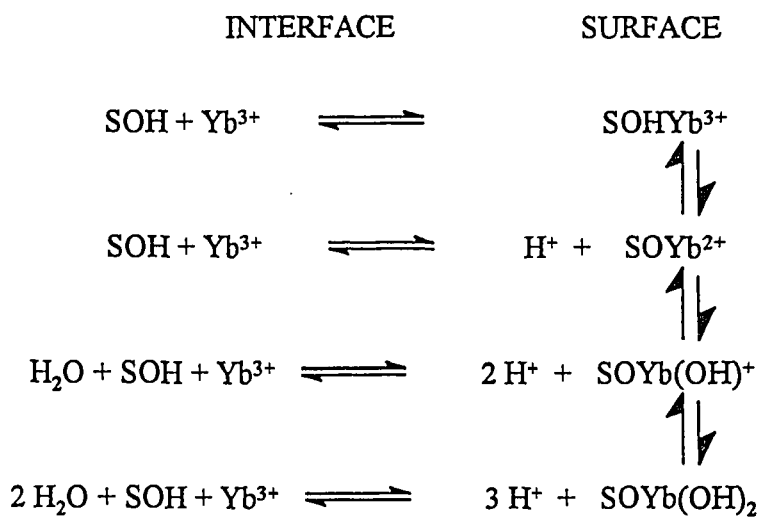
ronds noirs: 12 jours de contact

cinétique lente pour les réactions surface-surface. Lorsque l'équilibre solution-surface est atteint (après une heure de contact), le pourcentage d'ytterbium libre en solution n'évolue plus contrairement au pH; le redressement de la courbe (% Yb^{3+} adsorbé)= f(pH) en fonction du temps (figure 87) est évidemment dû à une cinétique lente.

TABLEAU XIV

constantes t	$logK_{0.1.1(int)}$	$logK_{1.1.1(int)}$	$logK_{2.1.1(int)}$	$logK_{3.1.1(int)}$
1 heure	9,2	0,9	/	/
1 jour	8,4	1,6	/	/
2 jours	/	1,5	/	/
3 jours	/	1,6	-7,8	/
4 jours	/	1,6	-7,2	/
5 jours	/	1,7	-7,2	/
6 jours	/	1,9	-7,0	/
7 jours	/	1,8	-6,4	/
9 jours	/	1,9	-6,6	/
12 jours	/	1,8	-6,6	/
erreur	0,2	0,1	0,2	/

Les aspects thermodynamiques et la cinétique du système étudié peuvent donc être compris à l'aide de l'ensemble des réactions suivantes:



Les réactions de surface imposent en fait la cinétique. Elles privilégient toujours la formation du complexe de surface le moins chargé. Elles sont dûes à l'apparition à courte distance d'interactions de type coulombien entre complexes de surface, que nous appelons interactions latérales.

Pour que le système soit à l'équilibre, il faut soit travailler dans un domaine où les interactions latérales n'interviennent pas (degré de saturation de la surface faible ou absence de complexes de surface chargés 3+ et 2+), soit attendre la fin de la transformation des complexes de surface. Dans le cas de l'alumine, cet équilibre est atteint au bout de 7 jours et les espèces alors présentes à la surface de l'oxyde sont $SOYb^{2+}$ et $SOYb(OH)^{+}$. A partir de ce temps, les courbes (% Yb^{3+} adsorbé) = f(pH) se superposent et les valeurs de $K_{-1,1,1}$ et $K_{-2,1,1}$ n'évoluent plus. Les constantes de formation intrinsèques ne peuvent être atteintes que lorsque les réarrangements de surface ne se produisent pas. L'évolution des $K_{s,q,r}$ visible dans le tableau XIV s'explique par l'existence des réactions suivantes:

-l'espèce $SOHYb^{3+}$ se déprotone pour donner $SOYb^{2+}$, de ce fait la valeur de $K_{0.1,1}$ diminue en fonction du temps.

-l'espèce $SOYb^{2+}$ fixe un OH^- pour donner $SOYb(OH)^{+}$, de ce fait la valeur de $K_{-2,1,1}$ augmente en fonction du temps.

-la valeur de $K_{-1,1,1}$ associée à l'espèce $SOYb^{2+}$ évolue faiblement. Cela est dû à la compensation de la disparition de ce complexe par son apparition, sa concentration restant donc pratiquement constante.

Ces interactions ne se produisent que lorsque les complexes de surface sont suffisamment proches, c'est-à-dire dans le cas précis de la saturation d'une surface de densité de sites élevée. Elles sont à l'origine d'une cinétique lente de réarrangement de surface, et de la différence entre les valeurs des constantes des complexes de surface chargés 3+ et 2+, observée quand le degré de saturation de la surface varie. Les constantes intrinsèques de formation de ces complexes de surface les plus chargés peuvent cependant être déterminées loin de la saturation de la surface où les interactions latérales ne se font pas sentir. Les constantes associées aux complexes neutres ou chargés 1+ ne sont pas sensibles à ces interactions latérales, et peuvent donc être déterminées près de la saturation de la surface. Dans le cas d'une surface de densité de sites faible, aucune variation de constante dûe à la saturation de cette surface n'est observée. Dans l'état actuel de nos connaissances, nous pouvons écrire, lorsque l'équilibre de réarrangement de surface est atteint:

$$\mathrm{Log}K_{s,q,r\,(\text{apparente})} = \mathrm{Log}\,K_{s,q,r\,(\text{intrinsèque})} + \frac{zF\Psi}{2,3RT} + \frac{Az^2}{\varepsilon_s\, f(D)}$$

avec D = distance entre les complexes de surface.

A = constante

Z = charge du complexe de surface

ε_s = constante diélectrique du solide

et f(D) = fonction permettant de rendre compte de la variation de la distance entre complexes de surface en fonction des paramètres cristallographiques de la surface de l'oxyde et du degré de remplissage de la surface.

Cette relation s'apparente à celle donnée par SVERJENSKI (1993). Elle en diffère par le fait que dans le modèle que nous proposons, nous conservons une constante intrinsèque qui dépend à la fois des propriétés de l'oxyde et des propriétés du cation, et non des seules propriétés du cation. De plus, nous faisons intervenir dans le troisième terme une fonction représentative du degré de remplissage de la surface, ce qui nous permet d'expliquer l'évolution des constantes données par FITEQL quand les interactions latérales se produisent.

II-2- Conclusion

Cette étude fait apparaître une limite du modèle de complexation de surface. En effet, ce dernier n'est pas capable d'interpréter les phénomènes observés lorsque le taux de saturation de la surface est élevé. Il faut donc faire appel à d'autres notions théoriques, comme les interactions latérales ou la précipitation de surface (FARLEY et al 1985) par exemple pour lui permettre d'appréhender les problèmes de saturation.

L'interprétation que nous proposons est satisfaisante au point de vue théorique, mais est pour le moment plus intuitive que vérifiée. Pour être plus complète, elle nécessite un approfondissement théorique et des expériences supplémentaires qui n'ont pas pu être mis en oeuvre au cours de cette thèse.

Cependant, la qualité des résultats obtenus grâce à ce modèle ne doit pas être mise en cause. En effet, les constantes des complexes de surface les plus chargés, celles qui sont le plus sujettes à caution, sont déterminées loin de la saturation de la surface, là où les interactions latérales n'interviennent pas. Les constantes des complexes de surface de faible charge ne sont quant à elles pas influencées par ces interactions. Il faut donc seulement se méfier de constantes associées aux complexes les plus chargés déterminées

près de la saturation de la surface.

III- Détermination des effets de la force ionique.

Pour cette étude, nous avons tracé les courbes de sorption des lanthanides étudiés à trois forces ioniques différentes, une égale à 0.1 et les deux autres inférieures à cette valeur. Toutes les autres conditions expérimentales sont conservées. Les trois solides utilisés pour ce travail sont trois oxydes simples, l'hématite, l'alumine et la silice.

III-1- L'hématite

Les figures 88 et 89 montrent que les isothermes de sorption des lanthanides sur l'hématite n'évoluent pas en fonction de la force ionique.

Cela nous laisse penser que les complexes de lanthanide formés à la surface de l'oxyde sont des complexes de sphère interne, et que la fixation des ions du sel de fond sous forme de complexes de sphère externe n'a pas d'influence (DAVIS and KENT 1990). Ces deux conditions sont cohérentes avec le modèle à capacitance constante.

III-2- L'alumine

La figure 90 montre que les isothermes de sorption de l'ytterbium sur l'alumine n'évoluent pas en fonction de la force ionique.

L'alumine se comporte donc dans ce cas comme les oxydes de fer. Les complexes d'ytterbium formés à la surface de l'oxyde sont donc également des complexes de sphère interne, et la fixation des ions du sel de fond sous forme de complexes de sphère externe est sans effet apparent sur l'allure des courbes de sorption pour les concentrations en électrolyte que nous utilisons.

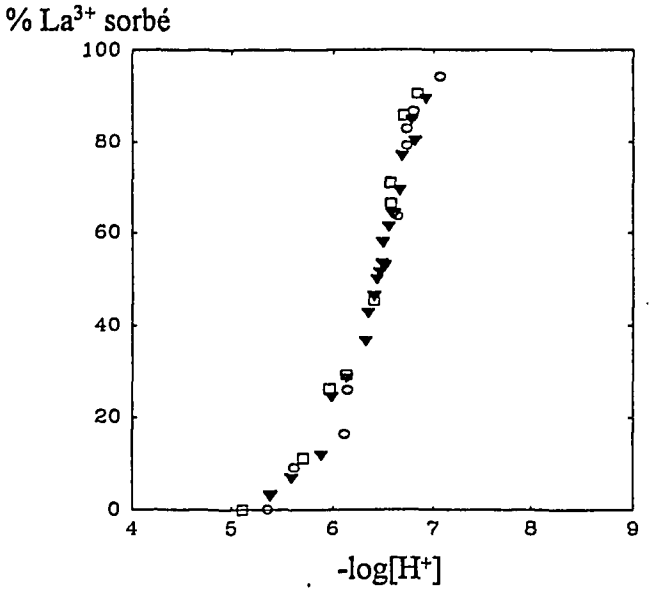


figure 88: Variation des courbes d'adsorption du lanthane sur l'hématite en fonction de la force ionique

triangles noirs: force ionique 0.1

ronds blancs: force ionique 0.01

carrés blancs: force ionique 0.001

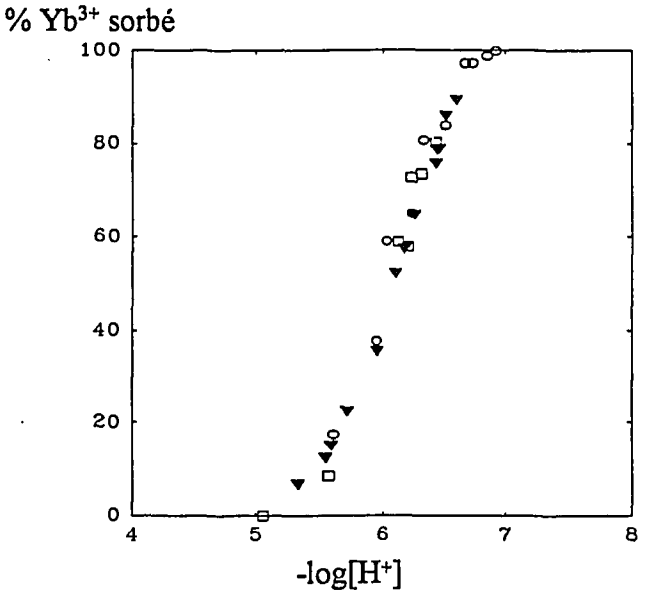


figure 89: Variation des courbes d'adsorption de l'ytterbium sur l'hématite en fonction de la force ionique

triangles noirs: force ionique 0.1

ronds blancs: force ionique 0.01

carrés blancs: force ionique 0.001

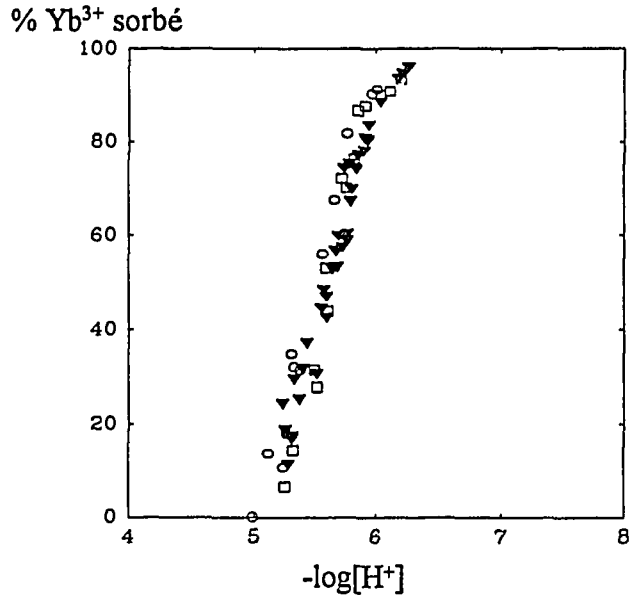


figure 90: Variation des courbes d'adsorption de l'ytterbium sur l'alumine en fonction de la force ionique

triangles noirs: force ionique 0.1

ronds blancs: force ionique 0.05

carrés blancs: force ionique 0.01

III-3- La silice

La figure 91 montre que les isothermes de sorption de l'ytterbium sur la silice n'évoluent pas en fonction de la force ionique.

Ceci n'est pas surprenant de part la nature du complexe de surface. Celui-ci étant neutre, le terme électrostatique de sa constante apparente de fixation est égal à 1. La variation de la force ionique se faisant ressentir dans cette partie de l'expression de l'énergie libre de fixation, son effet est nul, les constantes apparentes sont les mêmes et les courbes se superposent.

Dans le cas de la silice, il n'est donc pas possible de savoir si les complexes de surface formés avec l'ytterbium sont des complexes de sphère interne ou externe, bien que de fortes présomptions soient au bénéfice des complexes de sphère interne.

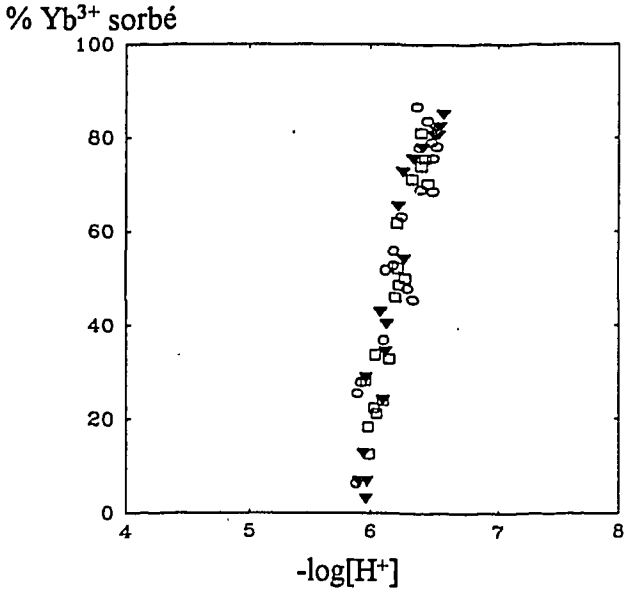


figure 91: Variation des courbes d'adsorption de l'ytterbium sur la silice en fonction de la force ionique

triangles noirs: force ionique 0.1

ronds blancs: force ionique 0.05

carrés noirs: force ionique 0.01

Il faut également noter que pour les solides partiellement solubles, la force ionique influe sur la solubilité. Ceci pourrait avoir un effet sur les courbes de sorption en modifiant l'état de la surface du solide. Cette modification est sans effet dans le cas de la silice dont la solubilité n'intervient ni dans ce cas, ni lors de la détermination des paramètres de surface.

III-4- Conclusion.

Pour les trois oxydes simples étudiés, aucune variation des courbes de sorption n'est observée quand la force ionique du milieu est diminuée. La capacitance associée au milieu $NaNO_3$ 0.1 $mol.l^{-1}$ peut donc être concervée pour les mêmes milieux de force ionique inférieure, et les constantes de complexation de surface déterminées ne dépendent pas de la force ionique. Le modèle à capacitance constante peut donc s'appliquer à des milieux de force ionique inférieure à 0.1.

IV- Conclusion

Les constantes déterminées au cours de ce travail l'ont été dans les limites d'utilisation du modèle choisi. Ces limites sont plus éloignées que la littérature ne le laisse supposer. En effet, il est possible de déterminer des constantes de qualité équivalente pour une surface faiblement occupée ou une surface proche de la saturation. De plus, le modèle à capacitance constante peut être utilisé sans incohérence pour des milieux de force ionique inférieure à 0.1. Il faut cependant noter que les cations que nous utilisons forment des complexes de surface forts, de sphère interne. L' influence des ions du sel de fond est donc très faible. Pour en savoir plus, d'autres expériences sont à envisager. On peut citer par exemple l'étude de la sorption des lanthanides utilisés à des forces ioniques supérieures à 0.1. On peut également citer l'utilisation de cations formant des complexes de sphère externe, dont la sorption devrait être sensible à la concentration de l'électrolyte. L'influence de milieux autres que le nitrate de sodium pourrait également être étudiée. Une modification de l'allure des courbes de sorption obtenues dans de telles conditions ne constituera pas forcément une limite infranchissable au modèle que nous utilisons. La prise en compte de la fixation des ions de l'électrolyte, ainsi que sa quantification, peuvent suffir à interpréter les variations.

CONCLUSION

NEXT PAGE(S)
left BLANK

CONCLUSION

Le but de ce travail était l'étude des propriétés adsorbantes des surfaces d'oxyde et l'application du principe d'additivité aux mélanges. Il n'était pas d'établir un catalogue de résultats, mais d'essayer de mieux comprendre les mécanismes de l'adsorption. Nous avons utilisé le modèle de complexation de surface comme concept de base à ce travail, et nous lui avons associé la plus simple des descriptions de l'interface solide-solution, le modèle à capacité surfacique constante. L'utilisation d'un seul type de sites de surface pour les oxydes simples correspond également à notre souci d'utiliser la description d'un système solide-solution la plus simple possible pouvant interpréter les résultats observés. Ceci nous permet de n'utiliser qu'un minimum de paramètres ajustables, en l'occurence les constantes d'acidité de surface et les constantes de complexation de surface. Le système étant ainsi plus contraint, notre vision du problème devient plus claire. Les protocoles expérimentaux ainsi que la méthode de calcul des paramètres physiques et chimiques ont été mis au point de façon à fournir des informations cohérentes avec les hypothèses préalables incluses dans le modèle théorique. Cet ensemble a été expérimenté sur l'hématite et la goethite et validé sur la silice et l'alumine. Par la même occasion le code de calcul utilisé, FITEQL, a été vérifié.

Nous pouvons tirer de cette première partie de l'étude les résultats suivants:

-la densité de sites de surface peut être déterminée expérimentalement.

-les propriétés de surface de tous les oxydes étudiés peuvent être interprétées par les mêmes mécanismes de fixation

-l'évolution des courbes observée quand le degré de saturation de la surface varie peut être expliquée grâce au modèle

-les différences de cinétiques observées entre surfaces de grande densité de sites et surfaces de faible densité de sites trouvent également une réponse dans la description du système. Il faut noter que dans ce cas, l'absence de prise en compte de charges à la surface ne permettrait pas ce raisonnement.

-l'utilisation de forces ioniques différentes peut être envisagée sans modifier la description de l'interface.

-la dissolution partielle d'un oxyde peut être intégrée de façon cohérente à la représentation du système.

Parallèlement à ces résultats, nous avons voulu attirer l'attention sur un certain nombre de points restés flous jusqu'alors. Le premier concerne la détermination du point de charge nulle. Alors que les ampholytes imposent le pH à la solution qui les renferme, tout semble se passer pour les surfaces d'oxydes amphotères comme si la solution imposait la stoechiométrie de surface. En effet, il est rare d'obtenir le pH de point de charge nulle en plaçant l'oxyde dans l'eau, comme le montre les courbes de saturation par les protons. Le pH de n'importe quelle suspension dans l'eau est d'ailleurs proche de 7, quel que soit le point de charge nulle de l'oxyde. Il faut donc être très prudent lors de l'utilisation des courbes de titrage pour la détermination du point de charge nulle.

Ce travail a également permis de mesurer l'influence de la présence de charges sur la surface. Elles permettent d'interpréter tous les phénomènes observés dans cette thèse. Par contre, si on se limite à la détermination de constantes, on s'aperçoit que le terme électrostatique, qui est la représentation mathématique de la présence de ces charges, n'intervient que très peu dans la valeur totale de ces constantes. Ceci s'explique par le fait que loin de la saturation, la charge globale de surface est faible, bien que les complexes de surface présents soient les plus chargés. Par contre, près de la saturation, la charge globale de surface reste faible car les complexes de surface sont alors peu ou pas chargés. Ceci implique qu'à l'équilibre, le poids de la charge de surface, donc du terme électrostatique, donc de la capacitance C, est faible. Ce poids faible n'est pas contradictoire avec la description des interactions solution-solide que nous proposons, et ne conteste en aucune façon l'importance de la charge de surface. En effet, c'est la charge de surface qui impose cet état d'équilibre, et son action se ressent dans toutes les étapes de transition. Son rôle est donc primordial, bien que son influence sur les valeurs des constantes à l'équilibre soit faible.

Dans la seconde partie de l'étude, l'additivité des propriétés des oxydes simples, considérées cette fois comme résultats expérimentaux immuables, a été démontrée dans un mélange d'oxyde et sur une argile. Ceci ouvre de grandes perspectives, et permet d'envisager différemment la modélisation des systèmes naturels, non plus en utilisant une démarche globalisante, mais en procédant étape par étape. Ceci permet d'utiliser un modèle de sophistication minimum et de limiter le nombre de paramètres ajustables. De plus, cela permet d'identifier les pôles ayant le plus de poids dans les propriétés de rétention d'un solide complexe.

Un autre point important apparu dans cette deuxième partie est le rôle essentiel de la silice dissoute dans les propriétés adsorbantes des matériaux silicatés. En effet, cette

dernière peut à elle seule déplacer le cation fixé d'un site de surface vers un autre. Des efforts particuliers d'identification et de quantification plus précise de ces propriétés doivent être fournis. Ceci est particulièrement vrai pour les valeurs des constantes de solubilisation des matériaux silicatés, qui ne font à ce jour pas l'unanimité dans la littérature, et qui pourtant sont à la base de toute étude sur le rôle de H_4SiO_4.

Le but final de toute étude de ce type est la modélisation des systèmes naturels. Le chemin à parcourir doit passer par les étapes suivantes:

-détermination des constantes de surface d'autres ions et d'autres surfaces d'oxyde afin d'augmenter la banque de données

-confirmation de l'additivité pour les mélanges ternaires

-étude par la même méthode de supports de sorption différents des oxydes, par exemple des solides de type sels

-prise en compte de l'influence de la présence en solution d'ions complexants

-couplage avec les modèles de transport

Deux solutions différentes peuvent être envisagées pour appréhender ce dernier point. La démarche la plus simple consiste à appliquer la méthodologie mise au point dans cette thèse à d'autres ions et d'autres surfaces. Ce travail a pour principal inconvénient de consommer beaucoup de temps. Il serait peut-être possible de réduire le temps d'étude en utilisant une deuxième approche. Alors que la détermination expérimentale des propriétés de surfaces nouvelles semble indispensable, la conservation des propriétés chimiques des sites de surface ouvre la porte à une nouvelle technique de détermination des constantes des complexes de surface d'autres ions. En effet, on peut supposer l'existence d'une corrélation entre constantes de complexes de surface et constantes de complexes en solution. Si cette corrélation se vérifie, la connaissance des constantes en solution nous permettrait d'atteindre rapidement les constantes de surface. Les expériences, cette fois-ci moins nombreuses, serviraient à vérifier la corrélation.

Avec ces résultats et cet éclairage différent, nous connaissons mieux les possibilités des modèles de complexation de surface, ce qui permet de proposer une interprétation cohérente des phénomènes liés à l'adsorption .Ce travail contribue à évaluer les performances d'un modèle thermodynamique, et propose une autre démarche, utilisant le concept d'additivité des constantes de surface, pour modéliser les systèmes naturels.

NEXT PAGE(S) left BLANK

BIBLIOGRAPHIE

NEXT PAGE(S)
left BLANK

BIBLIOGRAPHIE

ABENDROTH R.P. (1970) Behavior of pyrogenic silica in aqueous electrolytes, *J. Colloid Interface Sci., 34, 591-596.*

ATKINSON D.J., POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1972) Kinetics of heterogeneous isotopic exchange of phosphate at the α-FeOOH aqueous suspensions, using the pressure-jump method. *J. Colloïd Interface Sci. 74, pp. 572-574.*

BALISTRIERI L.S. and MURRAY J.W. (1979) Surface of goethite (α-FeOOH) in seawater. *In Chemical Modeling in aqueous systems. E.A. Jenne (Ed.) ACS Symposium Series. N° 79, pp. 82-90.*

BALISTRIERI L.S. and MURRAY J.W. (1982) The surface chemistry of goethite in major ion seawater. *Amer. J. Sci. 281, pp.788-806.*

BALISTRIERI L.S. and CHAO T.T. (1987) Selenium adsorption by goethite. *Soil Sci. Soc. Amer. J. 51 pp. 1145-1151.*

BAR-YOSEF B., POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1975) Zinc adsorption and diffusion in goethite. *J. Soil Sci. 26 pp. 1-21.*

BENJAMIN M.M. and LECKIE J.O. (1981a) Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amourphous iron oxyhydroxide. *J. Colloïd Interface Sci. 79, pp 209-222.*

BENJAMIN M.M. and LECKIE J.O. (1981b) Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption . *Environmental Science and Technology Vol15, N°9 , pp 1050-1057.*

BENJAMIN M.M. and LECKIE J.O. (1982) Effects of complexation by Cl^-, SO_4 and S_2O_3 on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces. *Environ. Sci. Technol. 16; pp 162-170.*

BOLT G.H. (1957) Determination of the charge density of silica soils, *J. Phys. Chem;, 61, 1166-1169.*

BRAUN J.J. (1987) Adsorption comparée du cérium et du lanthane sur la goethite et l'alumine. *Rapport D.E.A. Université de Nancy I.*

CARRIER M., BUVET M., LOUIS B. et MOLINA R. (1988) Etude de l'adsorption du cation aluminium sur la silice. *Rapport technique SEA n°798. 35 pages.*

CHUPEAU J. (1991) Contribution à l'étude théorique et expérimentale du transfert des solutés en aquifère: application au traçage chimique d'un réservoir géothermique, apports de la modélisation couplée transport-géochimie. *Thèse. Université Pierre et Marie Curie.*

DAVIS J.A. (1977) Adsorption of trace metals and complexing ligands at the oxide/water interface. *Ph.D. thesis, Stanford University, Stanford, Calif.*

DAVIS J.A., JAMES R.O., and LECKIE J.O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes, *J. Colloid Interface Sci. , 63, 480-499.*

DAVIS .J.A., FULLER C.C., and COOK A.D. (1987) Mechanisms of trace metal sorption by calcite: adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta. 51, pp 1477-1490.*

DAVIS J.A. and KENT D.B. (1990) Mineral-water interface geochemistry. *M.F. Hochella Jr and A.F. White (eds.). Mineralogical Society of America, Washington D.C. pp 177-260.*

DEMPSEY B.A. and SINGER P.C. (1980) The effects of calcium on the adsorption of zinc by MnO (s) and $Fe(OH)_3$ (am). *In Contaminants and Sediments, Vol 2, R.A. Baker (ed.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. pp 333-352.*

DITORO D.M., MAHONY J.D., KIRCHBARGER P.R., O'BYRNE A.L., PASQUALE L.R., and PICCIRILLI D.C. (1986) Effects on nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy metal sorption. *Environmental Science and Technology. Vol 20, pp 55-61.*

DZOMBAK D.A. and MOREL F.M.M. (1986) Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics and modeling. *Journal of Colloïd and Interface Science. Vol 112, N°2, pp 588-598.*

DZOMBAK D.A., ASCE A.M. and MOREL F.M.M. (1987) Adsorption of inorganic polluants in aquatic systems. *Journal of Hydraulic Engeneering. Vol 113, N°4, pp 430-475.*

DZOMBAK D.A. and MOREL F.M.M. (1990) Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide. *John Wiley, New York.*

FARLEY R.J., DZOMBAK D.A. and MOREL F.M.M. (1985) A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *Journal of Colloïd and Interface Science. Vol 106, pp 226-246.*

FERRIS A.P. and JEPSON W.B. (1975) The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays. *J. Colloid Interface Sci. 51, 245-259*

FLEGMAN A.E., GOODWIN J.W. and OTTEWILL R.H. (1969) Rheological studies on kaolinite suspensions. *Proc. Br. Ceram. Soc; 13, 31-45.*

FORBES E.A., POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1976) The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *J. Soil Sci. 27 pp 154-166.*

FULLER C.C. and DAVIS J.A. (1987) Process and kinetics of Cd^{2+} sorption by a calcareous aquifer sand. *Geochim. Cosmochim. Acta 51, pp 1491-1502.*

GAST R.G. (1977) Surface and colloïd chemistry . *In Mineral in soils environments. Soil. Sci. Soc. Amer. Publ. Madison Wisconsin U.S.A.*

GIRVIN D.C., AMES L.L., SCHWAB A.P. and McGARRAH J.E. (1991) Neptunium adsorption on synthetic amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloïd and Interface Science. Vol 141, pp 67-78.*

GRAHAME D.C. (1947) *Chemical Reviews, Vol 41, pp 441.*

HAYES K.F., PAPELIS C. and LECKIE J.O. (1988) Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloïd and*

Interface Science. Vol 125, N°2, pp 717-726.

HAYES K.F., REDDEN G., ELA W. and LECKIE J.O. (1991) Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *Journal of Colloïd and Interface Science. Vol 142, pp 448-469.*

HIEMSTRA T. and VAN RIEMSDIJK W.H. (1991) Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr)oxide. *Colloïds and surfaces. 59, pp7-25.*

HINGSTON F.J., POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1968) Adsorption of selenite by goethite. In adsorption from aqueous solution. *W.Weber and E.Matijevic (Eds). Adv. Chem. Ser. N° 79, pp 82-90.*

HOHL H. and STUMM W. (1976) Interaction of Pb^{2+} with hydrous α-Al_2O_3. *J. Colloïd Interface Sci. 55, pp 281-288.*

HELFFERICH F. (1974). Ion exchange. *Ed. Mc Groew-Hill, New York.*

HONEYMAN B. (1984) Cation and anion adsorption at the oxide/solution interface in systems containing binary mixtures of adsorbents : an investigation of the concept of adsorptive additivity. *Thesis presented to Stanford University, at Stanford, Calif.*

HSI C.K.D. and LANGMUIR D. (1985) Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: applications of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochi. Acta. 49, pp 1931-1941.*

HUANG C.P. and STUMM W. (1972) The specific surface area of γ-Al_2O_3 , *Surf. Sci., 32, 287-296.*

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

HUNTER K.A., HAWKE D.J. and CHOO L.K. (1988) Equilibrium adsorption of thorium by metal oxides in marine electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta. 52, pp 677-636.*

JAMES R.O. and HEALY T.W. (1972) Adsorption of hydrolysable metal ions at the

oxide-water interface. I: Co(II) adsorption on SiO_2 and TiO_2 as model systems. *J. Colloïd Interface Sci. 40, pp 42-52.*

JAMES R.O. and PARKS G.A. (1982) Characterisation of aqueous colloïds by their electrical double layer and intrinsic surface chemical properties. *Surface and Colloïd Sci. V 12, E.Matijevic (Eds.), pp 119-216.*

JEANROY E. (1983) Diagnostic des formes du fer dans les pédogénèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mossbauer. *Thèse. Université de Nancy I.*

KENT D.B., TRIPATHI V.S., BALL N.B., LECKIE J.O. (1988) Surface complexation modelling of radionuclide adsorption in subsurface environments. *Report NUREG/CR-4807 SAND86-7175, Stanford University.*

KINNIBURGH D.G., SYERS J.K. and JACKSON M.L. (1975) Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. J. 39, pp 464-470.*

KINNIBURGH D.G. (1983) The H^+/M^{2+} exchange stoechiometry of calcium and zinc adsorption by ferrihydrite. *J. Soil Sci. 34, pp 759-768.*

KURBATOV M.H., WOOD G.O. and KURBATOV J.D. (1951) Isothermal adsorption of cobalt from dilute solutions. *Journal of Physical Chemistry. Vol 55, pp 1170-1182.*

LOVGREN L., SJOBERG S. and SCHINDLER P.W. (1990) Acid/base reactions and Al(III) complexation at the surface of goethite. *Geochimica and Cosmochimica acta Vol. 54, pp.1301-1306*

LY J. (1994) Thermodynamique chimique de l'adsorption. *Rapport C.E.A..*

MACHESKY M.L. and ANDERSON M.A. (1986) Calorimetric acid-base titrations of aqueous goethite and rutile suspensions. *Langmuir. 2, pp 582-587.*

O'CONNOR D.J. and CONNOLY J.P. (1980) The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research. Vol 14, pp 1517-1523.*

PARKS G.A. (1967) Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals/ Isoelectric point and zero point of charge. *In Equilibrium Concepts in Natural Water Systems (Ed W. Stumm), Adv. Chem. 67, 121-143.*

PIERCE M.L. and MOORE C.B. (1980) Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol. 14, pp 214-216.*

RAND B. and MELTON I.E. (1977) Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions I. Effect of pH and electrolyte upon the mode of particle interaction in homoionic sodium kaolinite suspensions. *J. Colloid Interface Sci. 60, 308-321.*

RYDEN J.C., McLAUGHLIN J.R. and SYERS J.K. (1977) Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci. 28, pp 72-92.*

SIGG L. and STUMM W. (1980) The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite surface. *Colloïds Surf. 2, pp 101-107.*

SIGG L. , STUMM W. and ZINDER B. (1984) Complexation of trace metals in natural water, C.J.M. Kramer et J.C. Duinker, eds, Nijhoff, Junk, Publ., The Hague.

SPOSITO G. (1984) The surface chemistry of soils. *Oxford University Press, New York.*

STERN O. (1924) *Elektrochem, Vol 30, pp 508-516.*

SVERJENSKY D.A. (1993) Physical surface-complexation models for sorption at the mineral-water interface. *Nature. Vol 364, pp 776-780.*

SWALLOW K.C. (1978) Adsorption of trace metals by hydrous ferric oxide. *Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.*

TIPPING E. (1981) The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta. 45, pp 191-199.*

TREMILLON B. (1965) Les séparations par résines échangeuses d'ions. *Ed. Gauthiers Villars, Paris.*

VAN GEEN A., ROBERTSON A. P. and LECKIE L.O. (1994) Complexation of

carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in mineral waters.*Geochim. Cosmochim. Acta. Vol 58, N° 9, pp 2073-2086.*

VAN RIEMSDIJK W.H. and LYKLEMA J. (1980) The reaction of phosphate with aluminium hydroxyde in relation with phosphate bonding in soils. *Colloïds and Surfaces. Vol 1, pp 33-44.*

WESTALL J.C. (1982) FITEQL: a program for the determination of chemical equilibrium constants from experimental data. User's guide, version 1.2. *Chemistry department, Oregon state University, Corvallis, Oregon.*

WESTALL J.C. , ZACHARY J.L. and MOREL F.M.M. (1976) MINEQL, a computer program for calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. *Technical note n°18, Dpt. of civil engineering, M.I.T.*

WIELAND E., and STUMM W. (1992) Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta Vol 56, pp; 3339-3355.*

WILLIAMS D.J. and WILLIAMS K.P. (1978) Electrophoresis and zeta potential of kaolinite. *J. Colloid Interface Sci. 65, 79-87.*

WOOD A. (1990) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1.Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology, Vol.82, pp. 159-186.*

YATES D.E. (1975) The structure of the oxide/aqueous electrolyte interface. *Ph.D. Thesis, University of Melbourne, Melbourne, Vic. 185 pp.*

ZHANG P. and SPARKS D.L. (1990) Kinetics of selenate and selenite Adsorption/Desorption at the Goethite/Water interface. *Environ. Sci. Technol. Vol 24, N° 12, pp. 1848-1856.*

NEXT PAGE(S) left BLANK

LISTE DES FIGURES

NEXT PAGE(S)
left BLANK

LISTE DES FIGURES

figure 1: Modèle de GOUY-CHAPMAN

figure 2: Description de l'interface solide-liquide selon STERN

figure 3: Description de l'interface solide-liquide selon GRAHAME

figure 4: Titrage acide-base de la goethite

figure 5: Titrage acide-base de l'hématite

figure 6: Adsorption du lanthane sur la goethite

figure 7: Adsorption de l'ytterbium sur la goethite

figure 8: Adsorption du lanthane sur l'hématite

figure 9: Adsorption de l'ytterbium sur l'hématite

figure 10: Comparaison entre courbe de blanc et courbe de titrage de la goethite

figure 11: Comparaison entre courbe de blanc et courbe de titrage de l'hématite

figure 12: Absorbance d'une suspension de goethite sans lanthanide

figure 13: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur la goethite

figure 14: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur l'hématite

figure 15: Saturation de la surface de la goethite par H^+ et OH^-

figure 16: Saturation de la surface de l'hématite par H^+ et OH^-

figure 17: Titrage acide-base de la goethite: courbes expérimentale et calculée

figure 18: Titrage acide-base de l'hématite: courbes expérimentale et calculée

figure 19: Adsorption du lanthane sur la goethite: courbes expérimentales et calculées

figure 20: Adsorption de l'ytterbium sur la goethite: courbes expérimentales et calculées

figure 21: Adsorption du lanthane sur l'hématite: courbes expérimentales et calculées

figure 22: Adsorption de l'ytterbium sur l'hématite: courbes expérimentales et calculées

figure 23: Evolution de la concentration en lanthane en solution et de -log[H^+] dans un mélange hématite-solution de nitrate de sodium-lanthane

figure 24: Adsorption du lanthane sur l'hématite: évolution des courbes en fonction du temps de contact solide-solution.

figure 25: Variation de N_s et de N_c en fonction de R et de -log[H^+] dans les mélanges goethite-solution de nitrate de sodium-lanthane et goethite-solution de nitrate de sodium

figure 26: Variation de N_s et de N_c en fonction de R et de -log[H^+] dans les mélanges goethite-solution de nitrate de sodium-ytterbium et goethite-solution de nitrate de sodium

figure 27: Variation de N_s et de N_c en fonction de R et de -log[H^+] dans les mélanges hématite-solution de nitrate de sodium-lanthane et hématite-solution de nitrate de sodium

figure 28: Variation de N_s et de N_c en fonction de R et de -log[H^+] dans les mélanges hématite-solution de nitrate de sodium-ytterbium et hématite-solution de nitrate de sodium

figure 29: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite sans complexation

figure 30: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite sans complexation

figure 31: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par le lanthane. R = 0,04

figure 32: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par le lanthane. R = 0,12

figure 33: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par le lanthane. R = 0,40

figure 34: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par l'ytterbium. R = 0,04

figure 35: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par l'ytterbium. R = 0,12

figure 36: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par l'ytterbium. R = 0,40

figure 37: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par le lanthane. R = 0,04

figure 38: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par le lanthane. R = 0,12

figure 39: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par le lanthane. R = 0,40

figure 40: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par l'ytterbium. R = 0,04

figure 41: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par l'ytterbium. R = 0,12

figure 42: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par l'ytterbium. R = 0,40

figure 43: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur l'alumine

figure 44: Saturation de la surface de l'alumine par H^+ et OH^-

figure 45: Titrage acide-base de l'alumine: courbes expérimentale et calculée

figure 46: Adsorption de l'ytterbium sur l'alumine: courbes expérimentales et calculées

figure 47: Courbes de répartition des espèces de surface de l'alumine avec complexation par l'ytterbium. R = 0,026

figure 48: Courbes de répartition des espèces de surface de l'alumine avec complexation par l'ytterbium. R = 0,065

figure 49: Courbes de répartition des espèces de surface de l'alumine avec complexation par l'ytterbium. R = 0,260

figure 50: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur la silice

figure 51: Adsorption de l'ytterbium sur la silice: évolution des courbes en fonction du temps de contact solide-solution.

figure 52: Saturation de la surface de la silice par H^+ et OH^-

figure 53: Titrage acide-base de la silice: courbes expérimentale et calculée

figure 54: Adsorption de l'ytterbium sur la silice: courbes expérimentales et calculées

figure 55: Courbes de répartition des espèces de surface de la silice avec complexation par l'ytterbium. R = 0,026

figure 56: Courbes de répartition des espèces de surface de la silice avec complexation par l'ytterbium. R = 0,260

figure 57: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur le binaire alumine-silice 50-50

figure 58: Saturation de la surface du binaire 3-50 par H^+ et OH^-

figure 59: Saturation de la surface du binaire 15-50 par H^+ et OH^-

figure 60: Saturation de la surface du binaire 50-50 par H^+ et OH^-

figure 61: Titrage acide-base du binaire 3-50: courbes expérimentale et calculée à partir d'un site de surface moyen

figure 62: Titrage acide-base du binaire 15-50: courbes expérimentale et calculée à partir d'un site de surface moyen

figure 63: Titrage acide-base du binaire 50-50: courbes expérimentale et calculée à partir d'un site de surface moyen

figure 64: Adsorption de l'ytterbium sur le binaire 3-50: courbes expérimentale et calculée à partir d'un site de surface moyen

figure 65: Adsorption de l'ytterbium sur le binaire 15-50: courbes expérimentale et calculée à partir d'un site de surface moyen

figure 66: Adsorption de l'ytterbium sur le binaire 50-50: courbes expérimentale et calculée à partir d'un site de surface moyen

figure 67: Titrage acide-base du binaire 3-50: courbes expérimentale et courbe calculée à partir de l'hypothèse d'additivité (premier essai)

figure 68: Titrage acide-base du binaire 15-50: courbes expérimentale et courbe calculée à partir de l'hypothèse d'additivité (premier essai)

figure 69: Titrage acide-base du binaire 50-50: courbes expérimentale et courbe calculée à partir de l'hypothèse d'additivité (premier essai)

figure 70: Titrage acide-base des binaires 3-50, 15-50, et 50-50: courbes expérimentales et courbes calculées à partir de l'hypothèse d'additivité (deuxième essai)

figure 71: Adsorption de l'ytterbium sur les binaires 3-50, 15-50, et 50-50: courbes expérimentales et courbes calculées à partir de l'hypothèse d'additivité (deuxième essai)

figure 72: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 3-50 avec complexation par l'ytterbium et H_4SiO_4

figure 73: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 3-50 avec complexation par l'ytterbium seul

figure 74: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 15-50 avec complexation par l'ytterbium et H_4SiO_4

figure 75: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 15-50 avec complexation par l'ytterbium seul

figure 76: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 50-50 avec complexation par l'ytterbium et H_4SiO_4

figure 77: Courbes de répartition des espèces de surface du binaire 50-50 avec complexation par l'ytterbium seul

figure 78: Cinétique d'adsorption de l'ytterbium sur la kaolinite

figure 79: Saturation de la surface de la kaolinite par H^+ et OH^-

figure 80: Titrage acide-base de la kaolinite: courbe expérimentale et courbe calculée à partir de l'hypothèse d'additivité

figure 81: Adsorption de l'ytterbium sur la kaolinite: courbes expérimentale et courbe calculée à partir de l'hypothèse d'additivité

figure 82: Charge de surface de la kaolinite

figure 83: Courbes de répartition des espèces de surface de la kaolinite avec complexation par l'ytterbium et H_4SiO_4

figure 84: Courbes de répartition des espèces de surface de la kaolinite avec

complexation par l'ytterbium seul

figure 85: Evolution de la charge de surface de la kaolinite. Fixation de l'ytterbium et de H_4SiO_4

figure 86: Evolution de la concentration en ytterbium en solution et de -log[H^+] dans un mélange alumine-solution de nitrate de sodium-ytterbium

figure 87: Adsorption de l'ytterbium sur l'alumine: évolution des courbes en fonction du temps de contact solide-solution.

figure 88: Variation des courbes d'adsorption du lanthane sur l'hématite en fonction de la force ionique

figure 89: Variation des courbes d'adsorption de l'ytterbium sur l'hématite en fonction de la force ionique

figure 90: Variation des courbes d'adsorption de l'ytterbium sur l'alumine en fonction de la force ionique

figure 91: Variation des courbes d'adsorption de l'ytterbium sur la silice en fonction de la force ionique

NEXT PAGE(S) left BLANK

LISTE DES TABLEAUX

NEXT PAGE(S)
left BLANK

LISTE DES TABLEAUX

tableau I: constantes d'acidité de surface et point de charge nulle de la goethite extraits de la littérature.

tableau II: constantes de complexation de surface du lanthane sur la goethite.

tableau III: constantes de complexation de surface de l'ytterbium sur la goethite.

tableau IV: constantes de complexation de surface du lanthane sur l'hématite.

tableau V: constantes de complexation de surface de l'ytterbium sur l'hématite.

tableau VI: variation de N_c avec R

tableau VII: constantes de complexation de surface de l'ytterbium sur l'alumine.

tableau VIII: constantes de complexation de surface de l'ytterbium sur la silice.

tableau IX: paramètres physiques du binaire alumine-silice.

tableau X: constantes d'acidité de surface et point de charge nulle du binaire alumine-silice déterminés sans utiliser l'additivité.

tableau XI: constantes de complexation de surface du binaire alumine-silice déterminées sans utiliser l'additivité.

tableau XII: concentration en sites de surface du binaire alumine-silice.

tableau XIII: constantes de complexation de surface de l'ytterbium et de H_4SiO_4 sur la kaolinite.

tableau XIV: évolution des constantes de complexation de surface de l'alumine en fonction du temps de contact oxyde-solution.

NEXT PAGE(S) left BLANK

ANNEXE I:
COURBES SUPPLEMENTAIRES

NEXT PAGE(S)
left BLANK

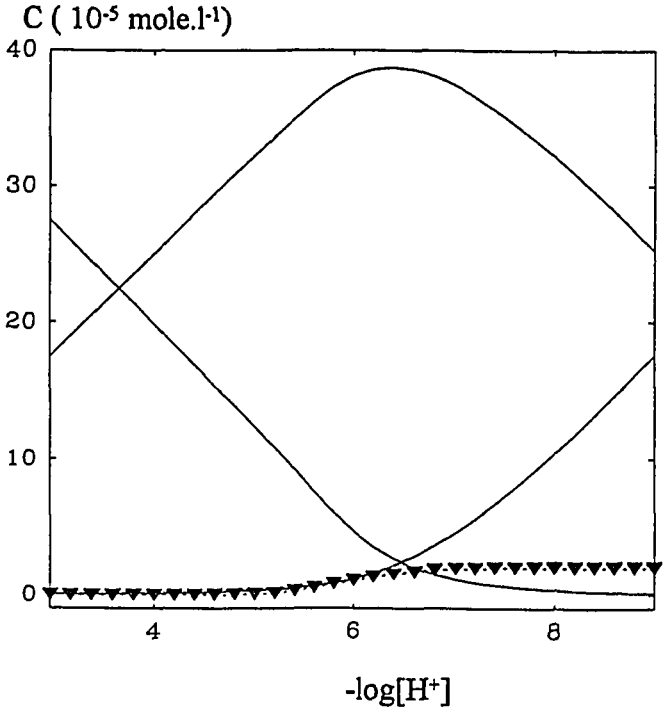


figure 31: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par le lanthane. R = 0,04

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOHYb^{3+}$

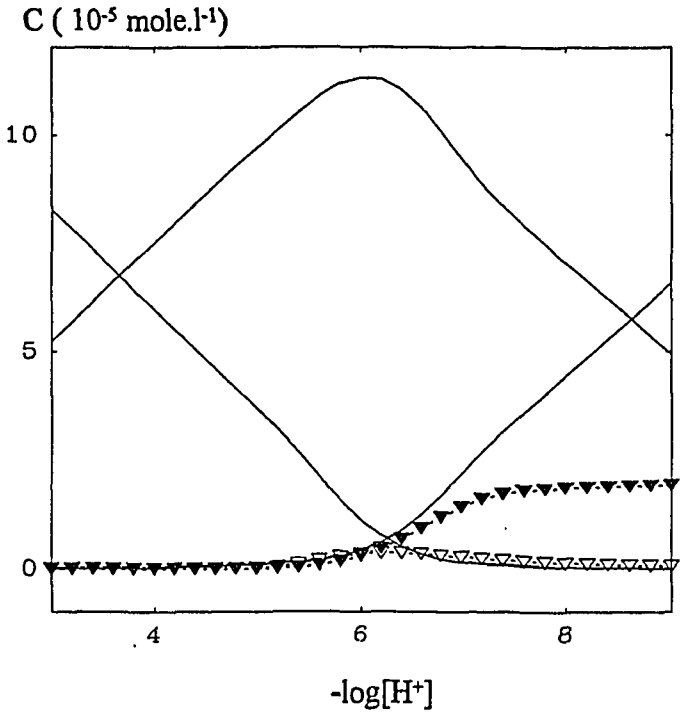


figure 32: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par le lanthane. R = 0,12

traits pleins: sites de surface libres

triangles blancs: $SOHYb^{3+}$

triangles noirs: $SOYb^{2+}$

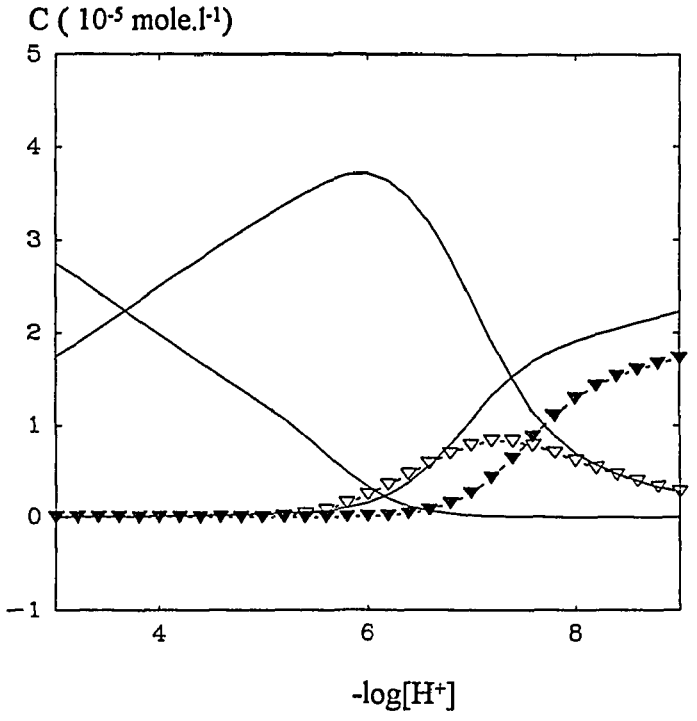


figure 33: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par le lanthane. R = 0,40

traits pleins: sites de surface libres

triangles blancs: $SOYb^{2+}$

triangles noirs: $SOYb(OH)^{+}$

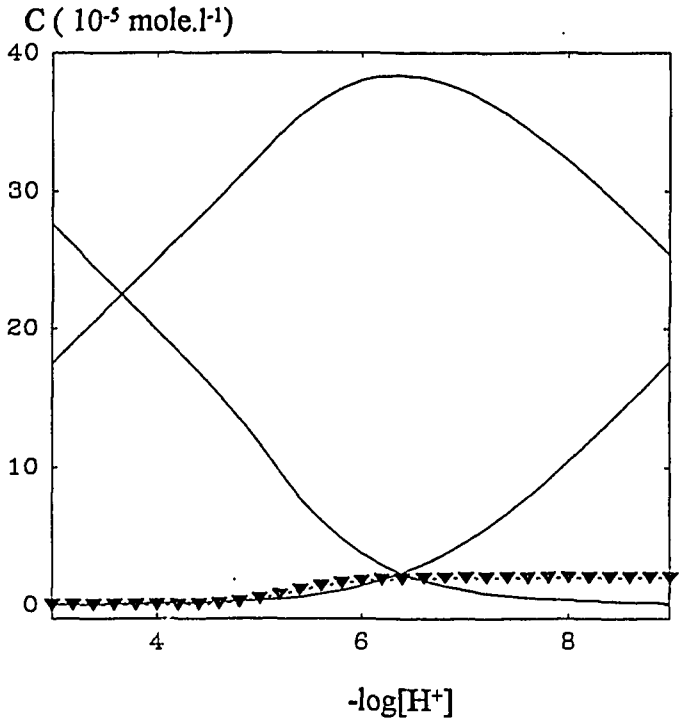


figure 34: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,04

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOHYb^{3+}$

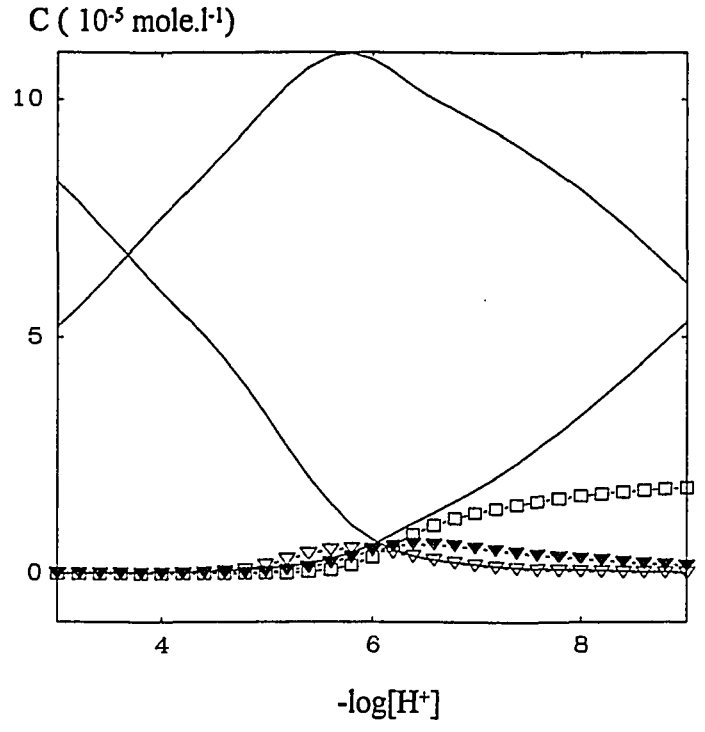


figure 35: Courbes de répartition des espèces de surface de la goethite avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,12

traits pleins: sites de surface libres

triangles blancs: $SOHYb^{3+}$

triangles noirs: $SOYb^{2+}$

carrés blancs: $SOYb(OH)^{+}$

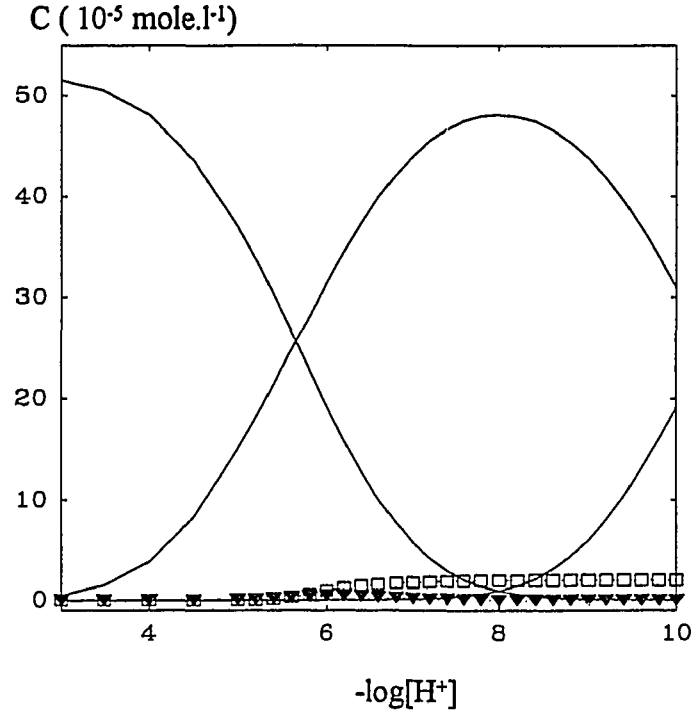


figure 37: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par le lanthane.

R = 0,04

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOHYb^{3+}$

carrés blancs: $SOYb^{2+}$

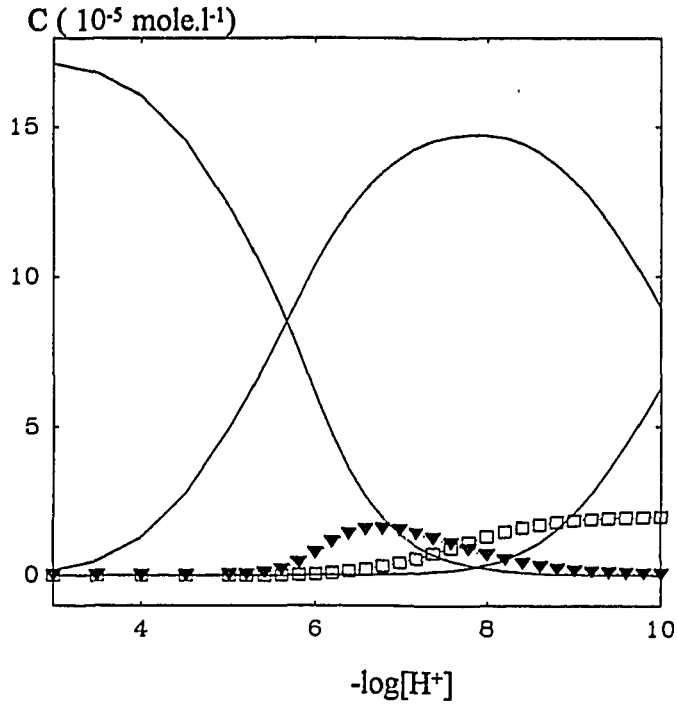


figure 38: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par le lanthane.

R = 0,12

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOYb^{2+}$

carrés blancs: $SOYb(OH)^{+}$

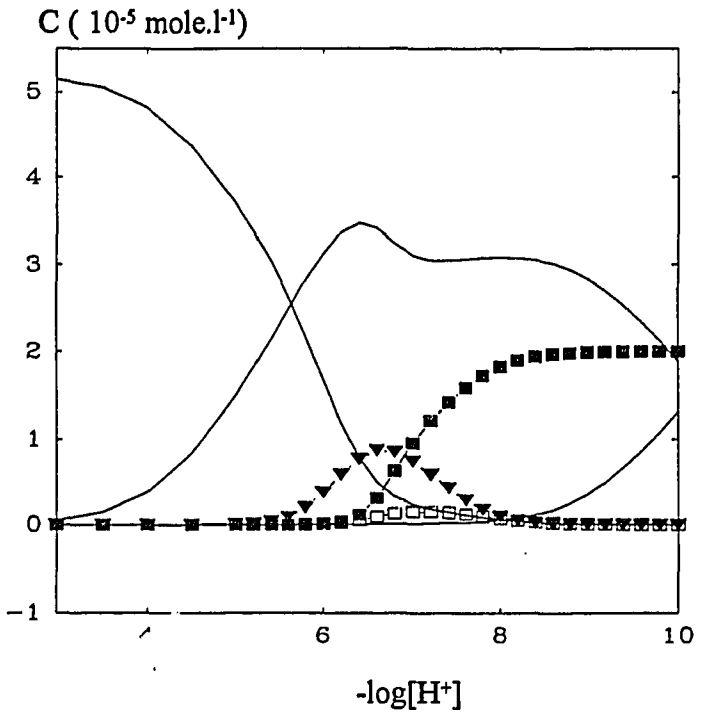


figure 39: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par le lanthane.

R = 0,40

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOYb^{2+}$

carrés blancs: $SOYb(OH)^{+}$

carrés noirs: $SOYb(OH)_2$

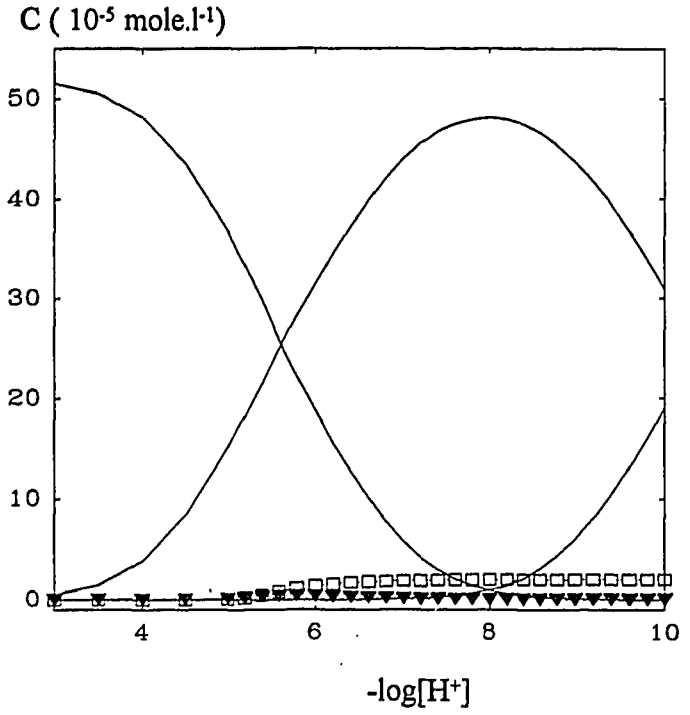


figure 40: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,04

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOHYb^{3+}$

carrés blancs: $SOYb^{2+}$

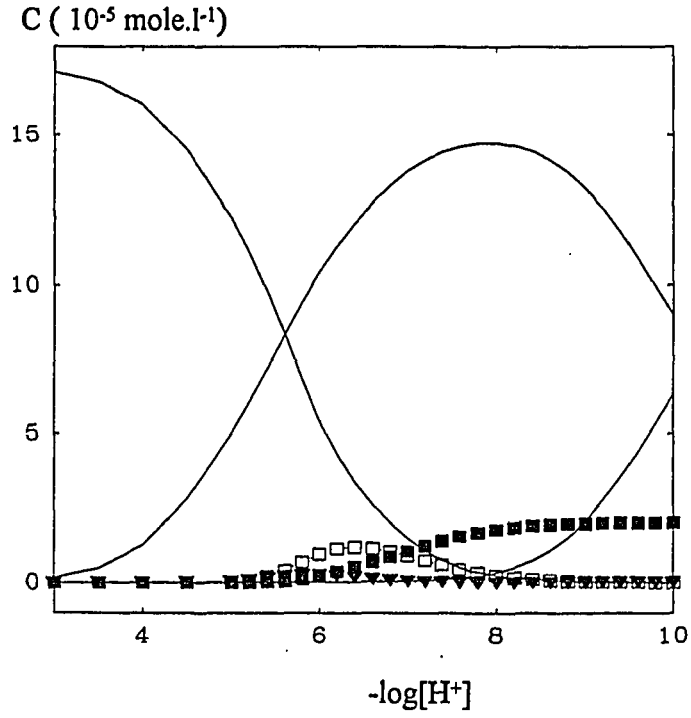


figure 41: Courbes de répartition des espèces de surface de l'hématite avec complexation par l'ytterbium.

R = 0,12

traits pleins: sites de surface libres

triangles noirs: $SOHYb^{3+}$

carrés blancs: $SOYb^{2+}$

carrés noirs: $SOYb(OH)^{+}$

ANNEXE II:
BASES THEORIQUES DES MODELES THERMODYNAMIQUES
(J.LY 1994)

NEXT PAGE(S)
left BLANK

BASES THEORIQUES DES MODELES THERMODYNAMIQUES (J.LY 1994)

Une phase homogène α, contenant des espèces chargées, obéit aux lois de l'électrostatique. Elle est caractérisée par un potentiel électrique Φ_α, appelé potentiel interne, identique en tout point. Ce potentiel est nul si la charge électrique totale nette de la phase est nulle.

Nous pouvons définir pour une espèce i, de charge z, contenue dans cette phase un potentiel électrochimique:

$$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} + zF\Phi_\alpha$$

où

$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)}$: potentiel électrochimique de i dans la phase α

$\mu_i^{(\alpha)}$: potentiel chimique de i dans la phase α

z: charge de l'espèce i

F : Faraday

Φ_α : potentiel interne de la phase α

Compte tenu de la définition du potentiel chimique, on peut écrire:

$$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{0(\alpha)} + RT \, Ln \, a_{i(\alpha)} + zF\Phi_\alpha$$

avec:

$\mu_i^{0(\alpha)}$: potentiel chimique standard de i dans la phase α

$a_{i(\alpha)}$: activité de i dans la phase α

R : constante des gaz parfaits

T : température (K)

Considérons maintenant le cas où i est présente dans deux phases homogènes non

miscibles α et β en contact. La condition d'équilibre thermodynamique de répartition de cette espèce entre deux phases s'écrit alors:

$$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} = \tilde{\mu}_i^{(\beta)}$$

ce qui implique:

$$\mu_i^{0(\alpha)} + RT \, Ln \, a_{i(\alpha)} + zF\Phi_\alpha = \mu_i^{0(\beta)} + RT \, Ln \, a_{i(\beta)} + zF\Phi_\beta$$

ce qui conduit à:

$$a_{i(\alpha)} = a_{i(\beta)} . \exp[(\mu_i^{0(\beta)} - \mu_i^{0(\alpha)})/RT] . \exp[zF\Psi/RT]$$

avec $\exp[(\mu_i^{0(\beta)} - \mu_i^{0(\alpha)})/RT] = k_i^{(\alpha,\beta)}(T)$ constant pour T donnée.

c'est-à-dire finalement à la relation entre les concentrations de i dans les deux phases:

$$[i]_\alpha = [i]_\beta \, k_i^{(\alpha,\beta)}(T) . \left(\frac{y_i^{(\beta)}}{y_i^{(\alpha)}} \right) . \exp[zF\Psi/RT]$$

$y_i^{(\alpha)}$ et $y_i^{(\beta)}$ sont les coefficients d'activité de i dans les phases α et β.
$\Psi = \Phi_\beta - \Phi_\alpha$ est la différence de potentiel entre les deux phases

Cette relation illustre la distinction entre les coefficients d'activité et le terme électrostatique. A l'intérieur d'une phase donnée, équipotentielle en tout point, le coefficient d'activité d'une espèce i est la mesure d'une influence (autre que chimique) d'autres espèces sur la réactivité de i. Le terme électrostatique, quant à lui, mesure la différence des populations de i dans les deux phases définies par des niveaux d'énergie électrostatique différents.

Le modèle d'échange d'ions considère que les phases en présence sont homogènes et électriquement neutres. Les potentiels internes étant nuls, il en est de même de la différence de potentiel entre les deux phases Ψ. Il en résulte que le terme électrostatique est égal à 1.

Le modèle de complexation de surface associe une description explicite de la distribution de charges à l'interface des phases à une réactivité chimique de la surface du solide. Cette description diffère suivant que l'on utilise le modèle triple couche, double couche ou à capacitance constante.

ANNEXE III:
FICHES D' IDENTITE DES SOLIDES ETUDIES

NEXT PAGE(S) left BLANK

GOETHITE

PARAMETRES PHYSIQUES

- Densité totale de sites	1.8 sites/nm^2
- Surface spécifique	7.85m^2/g
- Masse utilisée	100 mg
- Volume utilisé	50 cm^3

PARAMETRES CINETIQUES

- Temps de fixation des protons	immédiat
- Temps de fixation des cations	10 minutes
- Temps d'hydratation de la surface	10 minutes
- Dissolution pendant le temps d'étude	non

EFFETS DE LA FORCE IONIQUE (I)

- Différences observées entre les courbes de sorption tracées à I = 0.1 , I = 0.05 et I = 0.01	aucune

PARAMETRES CHIMIQUES

-pK_{a1} ($SOH_2^+ \rightleftharpoons SOH + H^+$)	5.69	
-pK_{a2} ($SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+$)	8.12	
-pH_{zpc}	6.9	
-cation	Yb^{3+}	La^{3+}
-concentration cation (mole/l)	2.10^{-5}	2.10^{-5}
-pK_0 ($SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOHM^{n+}$)	-6.30	-5.30
-pK_1 ($SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM^{(n-1)+} + H^+$)	0.4	1.34
-pK_2 ($H_2O + SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM(OH)^{(n-2)+} + 2\,H^+$)	7.5	9.16
-pK_3 ($2\,H_2O + SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM(OH)_2^{(n-3)+} + 3\,H^+$)	16.1	/

HEMATITE

PARAMETRES PHYSIQUES

- Densité totale de sites	0.6 sites/nm^2
- Surface spécifique	8.5 m^2/g
- Masse utilisée	300 mg
- Volume utilisé	50 cm^3

PARAMETRES CINETIQUES

- Temps de fixation des protons	immédiat
- Temps de fixation des cations	10 minutes
- Temps d'hydratation de la surface	1 heure
- Dissolution pendant le temps d'étude	non

EFFETS DE LA FORCE IONIQUE (I)

- Différences observées entre les courbes de sorption tracées à I = 0.1 , I = 0.05 et I = 0.01	aucune

PARAMETRES CHIMIQUES

-pK_{a1} ($SOH_2^+ \rightleftharpoons SOH + H^+$)	6.38	
-pK_{a2} ($SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+$)	9.81	
-pH_{zpc}	8.1	
-cation	Yb^{3+}	La^{3+}
-concentration cation (mole/l)	2.10^{-5}	2.10^{-5}
-pK_0 ($SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOHM^{n+}$)	-5.5	-5.20
-pK_1 ($SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM^{(n-1)+} + H^+$)	0.5	1.0
-pK_2 ($H_2O + SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM(OH)^{(n-2)+} + 2\,H^+$)	7.8	8.9
-pK_3 ($2\,H_2O + SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM(OH)_2^{(n-3)+} + 3\,H^+$)	14.9	15.7

SILICE

PARAMETRES PHYSIQUES

- Densité totale de sites	0.8 sites/nm^2
- Surface spécifique	384 m^2/g
- Masse utilisée	100 mg
- Volume utilisé	50 cm^3

PARAMETRES CINETIQUES

- Temps de fixation des protons	immédiat
- Temps de fixation des cations	10 minutes
- Temps d'hydratation de la surface	7 jours
- Dissolution pendant le temps d'étude	oui

EFFETS DE LA FORCE IONIQUE (I)

- Différences observées entre les courbes de sorption tracées à I = 0.1 , I = 0.05 et I = 0.01	aucune

PARAMETRES CHIMIQUES

-pK_{a1} ($SOH_2^+ \rightleftharpoons SOH + H^+$)	/
-pK_{a2} ($SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+$)	7.62
-pH_{zpc}	/
-cation	Yb^{3+}
-concentration cation (mole/l)	2.10^{-5}
-pK_0 ($SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOHM^{n+}$)	/
-pK_1 ($SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM^{(n-1)+} + H^+$)	/
-pK_2 ($H_2O + SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM(OH)^{(n-2)+} + 2\ H^+$)	/
-pK_3 ($2\ H_2O + SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM(OH)_2^{(n-3)+} + 3\ H^+$)	16.0

ALUMINE

PARAMETRES PHYSIQUES

- Densité totale de sites	1.7 sites/nm^2
- Surface spécifique	135.5 m^2/g
- Masse utilisée	variable: de 10 à 100 mg
- Volume utilisé	50 cm^3

PARAMETRES CINETIQUES

- Temps de fixation des protons	immédiat
- Temps de fixation des cations	1 heure
- Temps d'hydratation de la surface	7 jours
- Dissolution pendant le temps d'étude	non

EFFETS DE LA FORCE IONIQUE (I)

- Différences observées entre les courbes de sorption tracées à I = 0.1 , I = 0.05 et I = 0.01	aucune

PARAMETRES CHIMIQUES

-pK_{a1} ($SOH_2^+ \rightleftharpoons SOH + H^+$)	7.90
-pK_{a2} ($SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+$)	9.22
-pH_{zpc}	8.6
-cation	Yb^{3+}
-concentration cation (mole/l)	2.10^{-5}
-pK_0 ($SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOHM^{n+}$)	-10.0
-pK_1 ($SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM^{(n-1)+} + H^+$)	-1.6
-pK_2 ($H_2O + SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM(OH)^{(n-2)+} + 2\,H^+$)	+6.4
-pK_3 ($2\,H_2O + SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM(OH)_2^{(n-3)+} + 3\,H^+$)	/

BINAIRE

PARAMETRES PHYSIQUES

- Densité totale de sites	variable
- Surface spécifique	variable
- Masse utilisée	variable
- Volume utilisé	50 cm^3

PARAMETRES CINETIQUES

- Temps de fixation des protons	immédiat
- Temps de fixation des cations	1 heure
- Temps d'hydratation de la surface	7 jours
- Dissolution pendant le temps d'étude	oui, de la silice, avec fixation de H_4SiO_4 émis sur l' alumine

PARAMETRES CHIMIQUES

Voir alumine et silice. Il faut de plus tenir compte de la dissolution de la silice:

-pKs ($SiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4$)	3.54	(valeur extraite de la littérature)

et de la fixation de H_4SiO_4 sur les sites aluminols:

$-pK_0$ ($SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOHM^{n+}$)	7.7
$-pK_1$ ($SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM^{(n-1)+} + H^+$)	1.9

KAOLINITE

PARAMETRES PHYSIQUES

- Densité totale de sites	2.9 sites/nm^2
- Surface spécifique	13.7 m^2/g
- Masse utilisée	100 mg
- Volume utilisé	50 cm^3

PARAMETRES CINETIQUES

- Temps de fixation des protons	immédiat
- Temps de fixation des cations	1 heure
- Temps d'hydratation de la surface	Variable
- Dissolution pendant le temps d'étude	oui

PARAMETRES CHIMIQUES

Voir alumine et silice

La stoechiométrie de la kaolinite, $H_4Al_2Si_2O_9$, laisse supposer qu'il existe sur sa surface autant de sites aluminols que de sites silanols. L'utilisation de cette hypothèse donne un résultat satisfaisant dans la modélisation
Les constantes d'acidité de surface et de complexation de surface des sites silanols et aluminols sont les mêmes que celles utilisées pour le binaire.

RESUME

La connaissance des mécanismes de fixation d'ions sur une surface solide, ainsi que la quantification de cette fixation, intéressent des domaines aussi variés que la géochimie, le traitement des pollutions, l'emballage, ou encore le stockage des déchets radioactifs. Cette thèse, qui a été engagée avec le soutien du Commissariat à l'Energie Atomique, a pour but de participer à l'effort d'identification du ou des matériaux synthétiques ou naturels permettant le confinement des déchets nucléaires en site géologique souterrain par adsorption des radioéléments éventuellement passés en solution. La diversité de composition des matériaux pouvant être utilisés étant très grande, il est indispensable de s'aider de modèles pouvant prédire le comportement d'un solide complexe vis à vis de l'adsorption à partir des propriétés connues de constituants de base, et ainsi éviter un nombre trop important de caractérisations expérimentales. Un tel type de modèle n'existe pas encore à ce jour, et sa mise au point passe par la démonstration de l'**additivité** des propriétés intrinsèques des constituants de base des minéraux complexes. Les oxydes simples, tels que l'alumine et la silice, étant considérés comme faisant partie de ces constituants de base, nous nous sommes attachés à démontrer l'additivité de leur propriétés dans un mélange physique alumine-silice, et dans un silicate d'aluminium, la kaolinite. Ces propriétés de surface ont été déterminées pour des quantités différentes de silice et d'alumine introduites dans une solution de nitrate de sodium 0,1 $mol.l^{-1}$. Cette étude est passée par les étapes suivantes:

-choix du concept théorique décrivant l'adsorption adapté au système solide-solution étudié: le modèle de complexation de surface à capacitance constante

-mise au point d'une méthode de détermination des paramètres physiques et chimiques de surface

-vérification de l'additivité de ces propriétés sur le mélange alumine-silice et sur la kaolinite.

Le cation dont on étudie l'adsorption sur ces matériaux est l'ion ytterbium trivalent. Il a été choisi car le comportement des ions trivalents vis à vis de l'adsorption est mal connu, et parce que les lanthanides sont considérés comme des analogues de certains produits de fission présents dans les déchets radioactifs. La méthode utilisée pour ce travail est applicable à n'importe quel type d'ion.

Mots clés: sorption, complexation de surface, alumine, silice, binaire d'oxydes, ytterbium.