



Study of colloidal particles behaviour in the PWR primary circuit conditions

Morgan Barale

► To cite this version:

Morgan Barale. Study of colloidal particles behaviour in the PWR primary circuit conditions. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2006. English. NNT : . pastel-00002396

HAL Id: pastel-00002396

<https://pastel.hal.science/pastel-00002396>

Submitted on 4 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

M. Morgan BARALE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

**ETUDE DU COMPORTEMENT DES PARTICULES
COLLOIDALES DANS LES CONDITIONS PHYSICO-
CHIMIQUES DU CIRCUIT PRIMAIRE DES REACTEURS A
EAU SOUS PRESSION**

Soutenue le 8 décembre 2006

Devant le jury composé de :

M. G. BERGER	Rapporteur, directeur de recherche au CNRS
M ^{me} . V. CABUIL	Examinatrice, professeur à Paris VI
M. G. COTE	Directeur de thèse, professeur à Paris VI
M. H. CATALETTE	Examinateur, ingénieur chercheur à EDF
M. M. FEDOROFF	Co-directeur de thèse, directeur de recherche au CNRS
M. F. THOMAS	Rapporteur, directeur de recherche au CNRS

Remerciements

Ce travail a été réalisé en partenariat entre le Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris (Université de Paris VI) et le centre de recherche EDF des Renardières.

Je remercie tout d'abord Pascal Mialon, Jean Marie Boursier et son successeur Hubert Catalette pour m'avoir accueilli au sein du Groupe de recherche MMC (Matériaux et Mécanique des Composants)/T29 d'EDF les Renardières.

Je remercie Gérard Cote, Michel Fédoroff, Grégory Lefèvre et Florence Carrette qui m'ont encadré pendant ces trois années et m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie l'ensemble de l'équipe du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique et notamment Armelle Ringuede pour ses conseils en électrochimie.

J'adresse ma sincère reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien certains volets de ce travail, et en particulier Carine Mansour, Patricia Vigne, Mathilde Hursin, Laurent Mercier et Claire Lemachand. Je remercie vivement Alexis Legrix et Amadou Ly sans qui une part de ce travail n'aurait pas été possible.

Je tiens à remercier Patrick Demasse, Régis Michel et Claude Lahitte qui ont mis à ma disposition les moyens techniques nécessaires à l'avancement de ce travail.

Je souhaite remercier Olivier Horner, Antoine Ambard et Jörgen Finne pour leur soutien ainsi que leurs conseils et plus particulièrement au moment de la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens à insister sur l'excellent souvenir que me laisse tous ceux que j'ai quotidiennement fréquentés. Je pense en particulier à Xavier Girard, Thierry Ghys, Philippe Le Bec, Patrick Billard, Damien Desforge, Bertrand Chassignole, Delabrouille Frédéric, Gilles Espinasses, Christian Cossange, Dominique Touzeau, Anaïs Garcia, Stéphane Wentzel...

Enfin, un grand merci à ma famille pour leur soutien au cours de ces trois années.

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans un programme initié par EDF afin de comprendre, de modéliser et de limiter la contamination du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression par des particules colloïdales issues de la corrosion. Le comportement électrostatique de particules d'oxydes représentatives (ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et la magnétite (Fe_3O_4)) a été étudié dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire : en température (jusqu'à 320°C), en présence d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ et de lithine LiOH . Le point isoélectrique (PIE) et le point de charge nulle (PZC), mesurés entre 5 et 320°C , présentent, comme le pK_e de l'eau, un minimum vers 200°C . Les constantes thermodynamiques de protonation ont été calculées. Le potentiel zêta et le PIE diminuent en présence d'acide borique, à cause de la sorption d'ions borate. La lithine n'a pas d'effet marqué. La modélisation de ces résultats dans des conditions représentatives du circuit primaire montre que ce type d'oxydes a une surface négative ce qui explique leurs propriétés de sorption et d'adhésion.

STUDY OF COLLOIDAL PARTICLES BEHAVIOUR IN THE PWR PRIMARY CIRCUIT CONDITIONS

Abstract

EDF wants to understand, model and limit primary circuit contamination of Pressurized Water Reactors by colloidal particles resulting from corrosion. The electrostatic behaviour of representative oxide particles (cobalt ferrite, nickel ferrite and magnetite) has been studied in primary circuit conditions with the influence of boric acid and lithium hydroxide. The isoelectric point (IEP) and the point of zero charge (PZC) of particles, measured between 5°C and 320°C, exhibit a minimum towards 200°C. The thermodynamic constants of the protonation equilibrium of surface sites were calculated. When boric acid is added, zeta potential and IEP decrease because of borate ions sorption. On the contrary, there is not effect of lithium ions. The modelling of these results under conditions representative of primary circuit shows that these oxides exhibit a negative surface charge, explaining their sorption and adhesion behaviour.

DISCIPLINE : Chimie-physique-Chimie analytique.

MOTS-CLES : Potentiel zêta, oxydes, acide borique, réacteur à eau sous pression, point de charge nulle, température.

INTITULE ET ADRESSE DES LABORATOIRES

ENSCP LECA (Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique)

11, rue Pierre et Marie Curie

75 005 PARIS

EDF R&D

Département MMC (Matériaux et Mécanique des Composants)

Sites des Renardières

Avenue des Renardières - Ecuelles

77 818 Moret-sur-Loing

Table des matières

Introduction	14
I Physico-chimie du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression.....	16
I.1 Conditionnement chimique du fluide primaire	17
I.2 Les particules présentes dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression... ..	20
I.2.1 Contamination généralisée du circuit primaire par les produits de corrosion.....	20
I.2.1.a) <i>Origine de la contamination</i>	20
I.2.1.b) <i>Caractérisation des produits de corrosion</i>	24
I.2.1.c) <i>Résumé</i>	28
I.2.2 Purification du fluide primaire	29
I.3 Modélisation du comportement des particules dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression au moyen du code PACTOLE	30
I.4 But du présent travail	30
II La charge de surface. Etude bibliographique	32
II.1 Description des systèmes colloïdaux.....	32
II.2 Description de la charge de surface (σ_0), de l'interface colloïde-solution et du potentiel zêta (ζ)	33
II.2.1 Modélisation de la charge de surface (σ_0)	34
II.2.1.a) <i>Description du modèle 2-pK monosite</i>	34
II.2.1.b) <i>Description du modèle 1-pK multisites</i>	36
II.2.1.c) <i>Description du modèle 1-pK monosite</i>	38
II.2.1.d) <i>Résumé</i>	38
II.2.2 Structure de l'interface colloïde-solution	39
II.2.2.a) <i>Description du modèle de Helmholtz</i>	39
II.2.2.b) <i>Description du modèle de Gouy et Chapman</i>	41
II.2.2.c) <i>Description du modèle de Stern</i>	45
II.2.2.d) <i>Description du modèle de Grahame (ou triple couche)</i>	47
II.2.2.e) <i>Définition de la notion de complexe de sphère externe et de complexe de sphère interne</i>	48
II.2.2.f) <i>Résumé</i>	49
II.2.3 Définition du potentiel zêta	50
II.3 Influence de la température sur le potentiel zêta (ζ) et le point isoélectrique (PIE) de solides	54

II.3.1	Influence de la température sur le potentiel zêta à pH fixé	54
II.3.2	Influence de la température et du pH sur le potentiel zêta de solides	57
II.4	Influence de la température sur le point de charge nulle (PZC) de solides.....	60
II.5	Influence des borates sur le point isoélectrique et le point de charge nulle des solides	63
II.5.1	Généralités sur les borates.....	63
II.5.2	Enrichissement isotopique en ^{10}B à la surface de solides	65
II.5.3	Sorption des espèces borates à la surface de solides.....	66
II.5.4	Influence des espèces borates sur le point isoélectrique (PIE) de solides.....	67
II.5.5	Spéciation des borates à la surface de solides	70
II.5.6	Résumé	71
II.6	Influence des ions lithium et des autres ions alcalins sur le point isoélectrique et le point de charge nulle des solides.....	72
II.6.1	Généralités.....	72
II.6.2	Caractéristiques de l'ion lithium	73
II.6.3	Influence de la température sur l'adsorption des ions alcalins.....	73
II.6.4	Effet de la température et de la pression sur l'adsorption des ions lithium	74
II.6.5	Résumé	75
II.7	Influence de la température et du mélange borate-ion lithium sur la surface des matériaux	75
II.8	Conclusions	76
III	Matériaux et méthodes.....	78
III.1	Matériaux étudiés	78
III.2	Caractérisations	79
III.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	79
III.2.2	Dosage potentiométrique du fer (II) dans la magnétite.....	82
III.2.3	Détermination de la surface spécifique des poudres par la méthode BET	83
III.2.4	Morphologie et taille des particules	83
III.2.4.a)	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	<i>83</i>
III.2.4.b)	<i>Détermination de la taille des particules en utilisant les mesures d'aire spécifique</i>	<i>86</i>
III.2.4.c)	<i>Détermination de la taille des cristallites par l'élargissement des raies du diffractogramme</i>	<i>87</i>
III.2.5	Analyses élémentaires par spectrométrie d'émission atomique dans un plasma inductif (ICP-AES)	88
III.2.6	Lavage des poudres	89
III.2.7	Titrages acide-base	90

III.2.8	Conclusions	91
III.3	Zétamétrie.....	93
III.3.1	Description mathématique des phénomènes électrocinétiques	93
III.3.2	Détermination du potentiel zêta (ζ)	94
III.3.3	Détermination du point isoélectrique	96
III.3.4	Conditions expérimentales	97
III.3.5	Viscosité et permittivité relative à l'interface solide-liquide	100
III.3.6	Incertitudes de mesures	101
III.4	Titration de masse.....	102
III.5	Eléments théoriques : détermination du PZC.....	102
III.5.1	Conditions expérimentales	105

IV Résultats expérimentaux. Calcul des pK des oxydes 108

IV.1	Point isoélectrique (PIE) de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et Fe_3O_4	108
IV.1.1	Point isoélectrique à 25°C	108
IV.1.2	Influence de l'ion lithium sur les courbes de zétamétrie de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4	110
IV.1.2.a)	<i>Calcul des pK de surface de CoFe_2O_4, « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4 à partir des courbes de zétamétrie.....</i>	112
IV.1.3	Influence de la température sur le point isoélectrique de CoFe_2O_4 , et « NiFe_2O_4 »	117
IV.1.4	Influence des borates sur le potentiel zêta et le point isoélectrique de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4	119
IV.1.4.a)	<i>Influence des borates sur le potentiel zêta de CoFe_2O_4, « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4</i>	119
IV.1.4.b)	<i>Influence des borates sur le point isoélectrique de CoFe_2O_4, « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4 à 25°C.....</i>	120
IV.1.4.c)	<i>Influence des borates sur le point isoélectrique de CoFe_2O_4 et « NiFe_2O_4 » à 70°C.....</i>	122
IV.1.5	Détermination de la constante de complexation des borates à la surface de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4	125
IV.2	Titration de masse et point de charge nulle de CoFe_2O_4 , de « NiFe_2O_4 » et de Fe_3O_4 . Influence de la température.....	128
IV.3	Comparaison entre le point de charge nulle et le point isoélectrique de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et Fe_3O_4	130

V Modélisation des courbes de zétamétrie et du point de charge nulle en fonction de la température 132

V.1	Modélisation des courbes de zétamétrie de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4	132
-----	--	-----

V.1.1	Description du modèle de Revil et Glover	132
V.1.2	Résultats	136
V.2	Modélisation de la variation du point de charge nulle en fonction de la température de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4	139
V.3	Conclusion.....	145

VI Potentiel zêta des oxydes dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression146

Conclusions et perspectives154

ANNEXES.....143

Annexe 1 : Définition et caractéristique de la distribution log-normale.	159
Annexe 2 : Influence du pH et de la température sur la dissolution du nickel de la ferrite de nickel.	161
Annexe 3 : Dosage du fer (II) dans la magnétite (Fe_3O_4).	164
Annexe 4 : Analyse élémentaire par ICP-AES (<i>Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy</i>) de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4).	165
Annexe 5 : Lavage de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4).	167
Annexe 6 : Mode opératoire des titrage acide-base de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4).	170
Annexe 7 : Principe de fonctionnement du zétamètre Malvern zetasizer Nano HT.	173
Annexe 8 : Conditions expérimentales de détermination du potentiel zêta de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4).	177
Annexe 9 : Superposition des courbes de zétamétrie en présence de KCl et de LiCl pour le système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et la magnétite (Fe_3O_4).	179
Annexe 10 : Valeurs du point isoélectrique en fonction de la température (5, 25 et 70°C), de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) et du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 »).	181
Annexe 11 : Influence de l'acide borique sur le potentiel zêta de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4) à 25 et 70°C en milieu KCl et LiCl.	183

Annexe 12 : Evolution du point isoélectrique en présence d'acide borique, à 25 et 70°C, de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et de la magnétite (Fe_3O_4).	186
Annexe 13 : Détermination de la constante de complexation de l'acide borique à la surface de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite.	187
Annexe 14 : Modélisation des courbes de zétamétrie de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et de la magnétite (Fe_3O_4).	188
Annexe 15 : Caractéristiques des solutions tampons utilisées pour l'étalonnage de l'électrode de pH entre 25 et 125°C.	195
Annexe 17 : Description de l'électrode de pH en zircone dopée à l'yttrium et de la référence EDF refroidie et sous pression Ag/AgCl.	196
Annexe 17 : Evolution du point de charge nulle en fonction de la température de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et de la magnétite (Fe_3O_4).	203
Annexe 18 : Calcul du produit ionique de l'eau (K_e) en température.	204
Annexe 19 : Calcul de la permittivité relative de l'eau en température.	206
Annexe 20 : Détermination de la masse minimale de poudre à introduire dans un volume donné pour obtenir le point de charge nulle de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et de la magnétite (Fe_3O_4).	208

Introduction

Malgré l'optimisation des matériaux et de la composition chimique du fluide dans le circuit primaire des centrales nucléaires à eau sous pression, une certaine corrosion se produit. Cette dernière conduit à la formation de particules colloïdales qui circulent dans le circuit et se déposent sur les parois. Ces dépôts sont à l'origine de deux contraintes qui nuisent au fonctionnement et à la maintenance du réacteur. Le premier problème résulte de la formation de dépôts de particules sur le combustible. Ce dernier est susceptible d'affecter la répartition du flux neutronique (*Axial Offset Anomaly*) [1] et donc de modifier la distribution d'énergie dans le fluide primaire réduisant ainsi les rendements de production de chaleur. Le deuxième problème concerne l'activation de certains produits de corrosion lors de leur passage dans le cœur du réacteur, dont le dépôt sur les parois induit une surcharge de doses radioactives pour le personnel intervenant lors des opérations de maintenance [2]. Afin d'assurer la sécurité de ses agents, ces surcharges demandent à EDF une gestion rigoureuse des doses prises ces derniers, ce qui se répercute de manière non négligeable dans les coûts d'exploitation [3,4,5].

Afin, de minimiser cette dosimétrie, EDF cherche à comprendre, modéliser et mieux contrôler le transport des espèces radioactives, et plus généralement des produits de corrosion, dans le circuit primaire. Actuellement, les modèles qui permettent de décrire la contamination généralisée [6] rendent bien du comportement des ions. Par contre, celui des particules demande à être amélioré notamment en y intégrant des notions propres aux particules colloïdales. Ces dernières semblent participer au transport de la contamination de manière non négligeable [45]. Le devenir des colloïdes est lié aux forces de surface telles que les forces électrostatiques. Une charge électrique se crée à la surface des colloïdes lorsqu'ils sont en contact avec un liquide. Elle peut s'annuler ou changer de signe en fonction du pH du milieu. Les forces électrostatiques qu'elle provoque contrôlent les interactions des particules entre elles et avec les parois. Deux grandeurs caractérisent les propriétés électrostatiques d'un colloïde : le potentiel zêta (ζ) et le point isoélectrique (PIE).

L'objectif de ce travail est de déterminer le potentiel zêta et le point isoélectrique de particules colloïdales représentatives de celles présentes dans le circuit primaire, jusqu'à la température de fonctionnement d'un réacteur soit 320°C. Comme il n'existe pas de dispositif commercial permettant de mesurer le potentiel zêta dans les conditions de

température requises, nous avons adopté une stratégie faisant appel à deux méthodes : la mesure du potentiel zêta et du PIE par zétamétrie entre 5 et 70°C, la mesure du point de charge nulle (PCZ) par « titrage de masse » que nous avons effectué jusqu'à 320°C. Ces deux méthodes ont un domaine de température commun entre 5 et 70°C, ce qui permet un recoupement entre les mesures de PIE et de PZC. En introduisant les valeurs expérimentales des deux méthodes dans un modèle thermodynamique, le potentiel zêta d'oxydes représentatifs est calculé dans des conditions physico-chimiques typiques de fonctionnement du circuit primaire.

Après une description du principe de fonctionnement d'une centrale nucléaire à eau sous pression et de l'origine de la contamination dans le circuit primaire, une partie bibliographique traite des modèles qui décrivent la charge de surface des particules et le comportement colloïdal ainsi que des effets de la température, de l'acide borique et de l'ion lithium sur le potentiel zêta et le point isoélectrique de solides.

Les matériaux étudiés et les techniques expérimentales utilisées sont détaillés dans le troisième chapitre, notamment la manière d'exploiter les mesures pour obtenir les grandeurs que nous recherchons. Le quatrième et le cinquième chapitre contiennent respectivement les résultats expérimentaux et leur exploitation. Enfin, une intégration de ces données dans un modèle thermodynamique permet de relier les phénomènes de contamination du circuit primaire au potentiel zêta et au point isoélectrique.

I Physico-chimie du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression

Les réacteurs à eau sous pression sont constitués du cœur, contenant le combustible fissile, et de trois circuits, le circuit primaire, le circuit secondaire et le circuit de refroidissement (Figure I.1) [7,8].

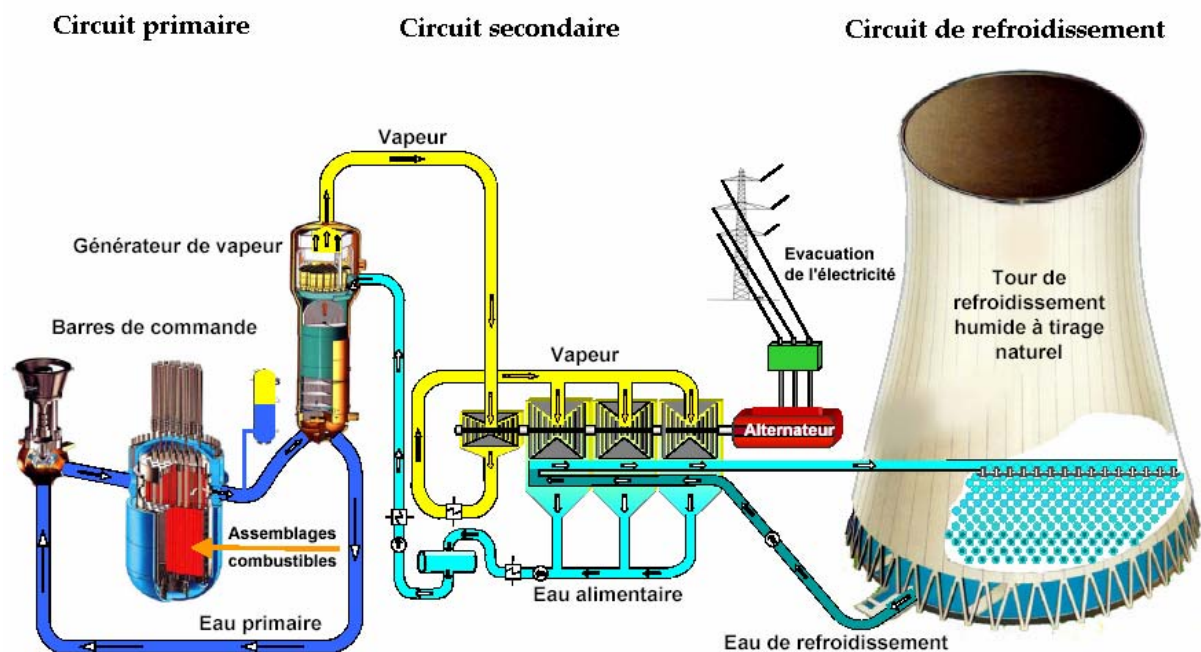


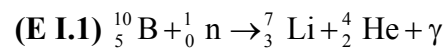
Figure I.1: Schéma de fonctionnement simplifié d'une centrale nucléaire.

Dans le circuit primaire, la réaction nucléaire en chaîne est contrôlée par le conditionnement chimique du fluide ainsi que par les barres de commandes. La chaleur produite par le combustible est extraite par de l'eau liquide sous pression. Cette eau, à haute température, est acheminée vers les générateurs de vapeur (GV, également appelés échangeurs) où la chaleur transférée vaporise l'eau du circuit secondaire. La vapeur actionne des turbines et l'alternateur qui produit le courant électrique. Elle est ensuite condensée grâce au circuit de refroidissement.

I.1 Conditionnement chimique du fluide primaire

Le fluide primaire est conditionné avec de l'acide borique ($B(OH)_3$), de la lithine ($LiOH$) et d'hydrogène (H_2). Dans le domaine nucléaire, les concentrations sont données en **concentrations élémentaires de bore et de lithium**. L'unité utilisée est le **ppm (partie par million)**. **1 ppm est équivalent à 1 mg.kg^{-1}** . **Dans la suite du manuscrit, cette nomenclature est uniquement dans le cas du bore**. Pour obtenir la concentration en mol.L^{-1} d'acide borique, il suffit de multiplier la concentration élémentaire en ppm par le **coefficient $9,25.10^{-5}$** .

L'acide borique fournit du bore qui est un élément neutrophage essentiel au contrôle de la réaction nucléaire en chaîne. La réaction de capture des neutrons par le bore est une réaction du type (n,α) donnée ci-dessous :



où γ représente le photon gamma émis lors de la réaction nucléaire, 4_2He la particule alpha émise.

La concentration en acide borique varie en fonction de l'épuisement du combustible : lorsque le combustible est neuf, il faut introduire de grandes quantités d'acide borique afin de réguler la forte réactivité du combustible et donc limiter la réaction nucléaire en chaîne. Au fur et à mesure que ce dernier s'appauvrit en uranium 235, la concentration en acide borique est abaissée pour que le maximum de neutrons participe à la réaction en chaîne. La lithine, base forte, permet d'ajuster le pH à des valeurs basiques, moins agressives pour les matériaux du circuit primaire. En fonctionnement normal, le pH est de 7,2 à 300°C [9]. Pour rappel, à cette température, le pH de neutralité de l'eau est de 5,7. La Figure I.2 montre le domaine de concentrations en bore et lithium autorisé en fonctionnement normal du réacteur [10].

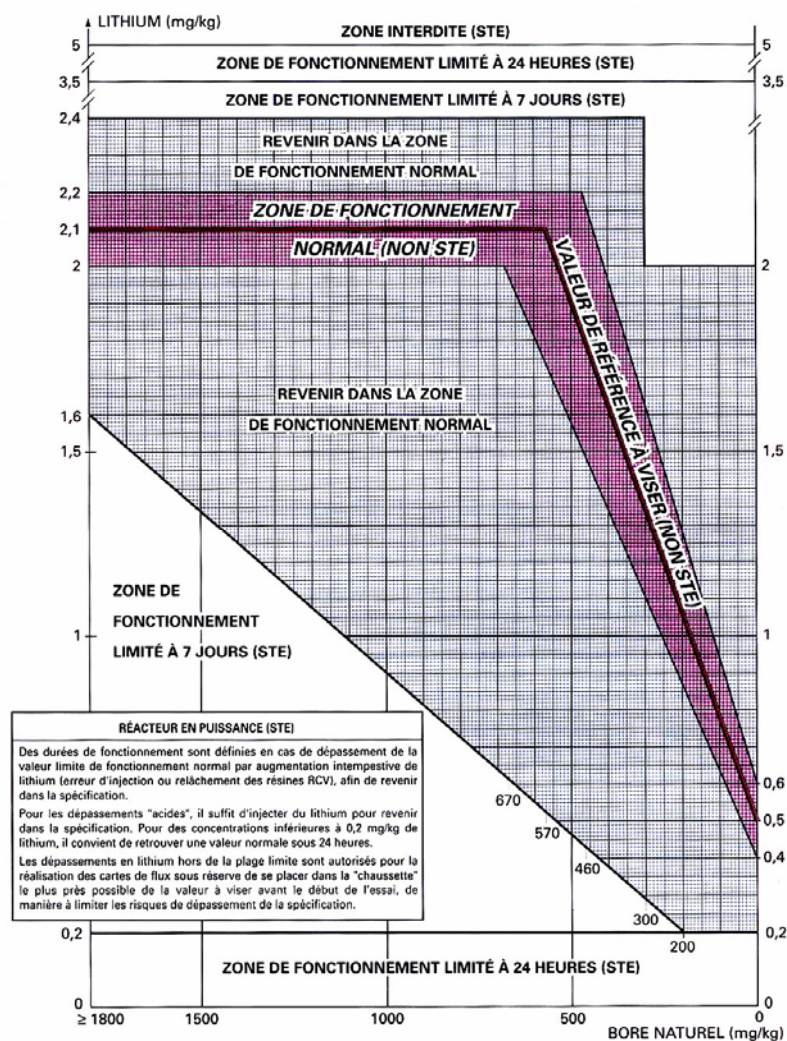
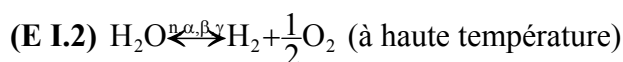


Figure I.2 : Spécifications chimiques du fluide primaire pour les centrales nucléaires françaises [10]. STE = Spécification Technique d'Exploitation. L'axe des ordonnées représente la concentration élémentaire en lithium en mg.kg^{-1} et l'axe des abscisses la concentration élémentaire en bore en mg.kg^{-1} .

L'oxygène est maintenu à des concentrations inférieures à $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans l'eau du circuit primaire. Ensuite, le milieu est rendu réducteur par injection d'hydrogène. Cette opération permet de se placer en milieu moins corrosif pour les matériaux [11]. La présence d'hydrogène permet également de déplacer la radiolyse de l'eau, schématisée globalement par la réaction (E I.2), dans le sens de la formation de H_2O [12] et empêche donc la formation d'oxygène.



où n représente un neutron, α un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$, β un électron ou un positron et γ un photon γ .

L'optimisation de la chimie du circuit primaire permet de limiter la corrosion des matériaux, le relâchement d'ions métalliques et le dépôt de particules sur le combustible et l'ensemble de la tuyauterie du circuit [11]. Différentes phases de fonctionnement rythment la vie d'un réacteur nucléaire pendant lesquelles le conditionnement du milieu primaire évolue (Figure I.3).

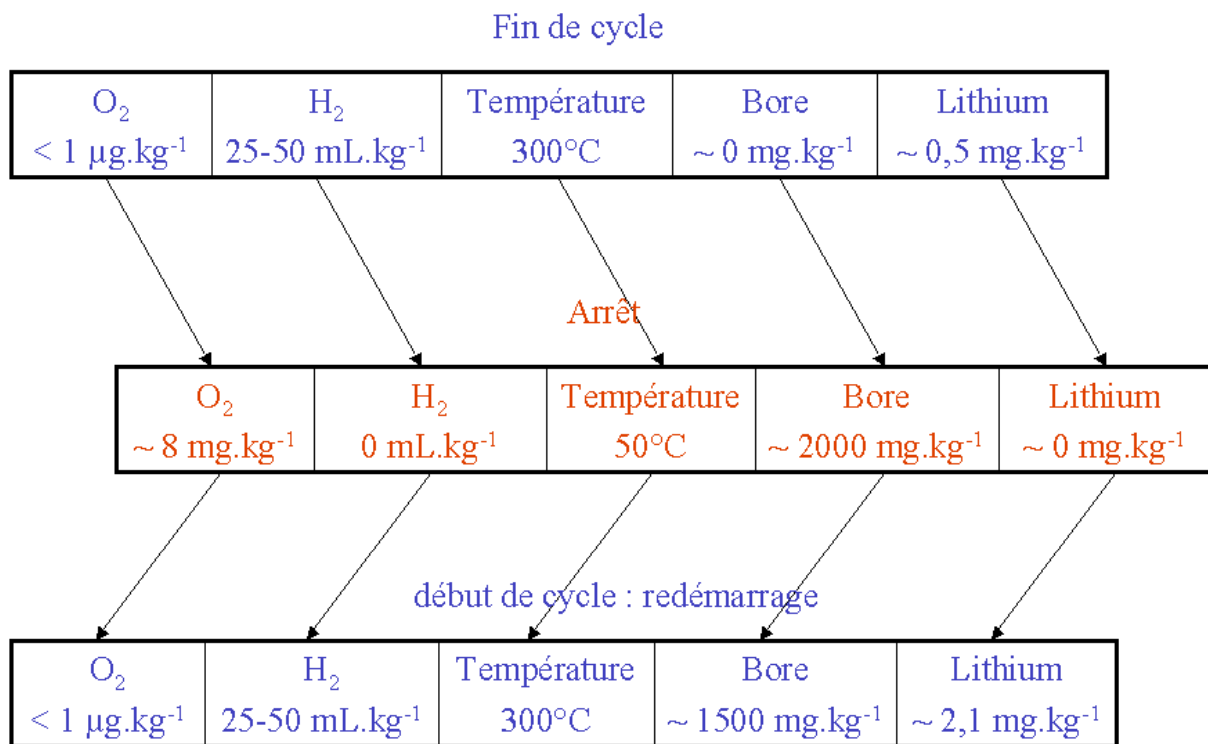
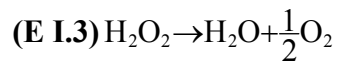


Figure I.3 :Caractéristiques physico-chimiques du fluide primaire en fonction des phases de fonctionnement d'un réacteur nucléaire [13].

Par exemple, la phase d'arrêt est composée de deux étapes. A la première, correspond un ajout massif d'acide borique (2000 ppm de bore). A la seconde, la température et la pression sont abaissées pour pouvoir oxygéner le circuit primaire. Cette étape permet de retrouver des conditions oxydantes avant l'ouverture de la cuve du réacteur et changement du combustible. L'oxygénation se fait à 80°C par injection d'eau oxygénée (H_2O_2). L'eau oxygénée est un excellent oxydant qui se décompose suivant la réaction exothermique [14] :



Cette option permet d'oxygéner le circuit primaire beaucoup plus rapidement que par simple introduction d'oxygène.

I.2 Les particules présentent dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression

I.2.1 Contamination généralisée du circuit primaire par les produits de corrosion

I.2.1.a) Origine de la contamination

Corrosion et relâchement

L'eau circulant dans le circuit primaire rencontre quatre grandes catégories de matériaux (Tableau I.1) :

- des **aciers inoxydables** qui constituent le revêtement de la cuve du réacteur et des tuyauteries ;
- des **alliages de nickel** qui constituent les tubes des générateurs de vapeur ;
- des **alliages de cobalt** (stellites) qui constituent le revêtement de certains composants ;
- des **alliages de zirconium** qui constituent les gaines des crayons combustibles et la structure des assemblages qui les maintiennent ;

Tableau I.1 : Composition chimique, en pourcentage massique, des principaux alliages dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression [11].

	C	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Si	Zr	Autres éléments
Acier inoxydable (316L)	≤0,03	-	16 à 18	reste	≤2	2 à 3	10 à 14	≤1	-	-
Alliage de nickel (690)	≤0,05	≤0,035	27 à 31	7 à 11	≤0,5	-	>58	≤0,5	-	-
Alliage de cobalt	0,9 à 1,4	>50	26 à 32	<3	<2	<1	<3	<2	-	W 3 à 6
Alliage de zirconium	-	-	0,1	0,2	-	-	-	-	Balance	Sn = 15

En contact avec le milieu primaire, les différents alliages forment à leur surface une couche d'oxyde protectrice, qui leur permet de résister à la corrosion généralisée [21,11]. Dans le cas du Zircaloy 4, cette couche d'oxyde est formée de zircone (ZrO_2). Pour les aciers inoxydables et les alliages de nickel, il s'agit d'une couche d'oxydes avec un film interne enrichi en chrome. Malgré le caractère protecteur de cette couche, les matériaux présentent une certaine solubilité, sauf ZrO_2 [15]. La vitesse de relâchement des différents alliages est de l'ordre de quelques centaines de milligrammes par mètre carré et par mois [11].

Les **espèces relâchées**, appelées **produits de corrosion**, sont transportées par le fluide primaire dans l'ensemble du circuit. Elles sont sous forme d'ions métalliques ou forment des particules du fait de leur faible solubilité. A un pH donné, la solubilité des espèces varie avec la température [16,17]. Lambert et de Lecomte [18] montrent que dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire, la solubilité des produits de corrosion contenant du fer et/ou du nickel est minimale autour de 300°C. L'existence d'un gradient de température entre le cœur du réacteur et les organes périphériques va, selon les cas, favoriser la formation d'ions ou de particules.

La quantité et les éléments présents en solution sont liés aux surfaces mises en contact avec le fluide primaire. Par exemple, les alliages de nickel, qui ont une surface de contact

importante avec le fluide (Tableau I.2), sont à l'origine de la majorité du nickel présent en solution [19].

Tableau I.2 : Caractéristiques des composants du circuit primaire [20,21].

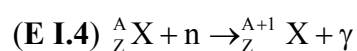
Composants	Alliage	Surface (m ²) ^(a)
<i>Zone hors flux</i>		
Tubes de générateurs de vapeur	Alliages de nickel	13700
Tuyauterie	Aciers inoxydables	300
Vannes et paliers de pompes	Stellites	1,2
<i>Zone sous flux</i>		
Structures internes	Aciers inoxydables	3200
Gaines combustibles	Zircaloy 4	5000
Grilles de maintien du combustible	Zircaloy 4	500

(a) Surfaces en contact avec le fluide primaire pour un réacteur de 900 MWe. Pour les réacteurs de 1300 MWe les surfaces sont plus importantes de 30 %.

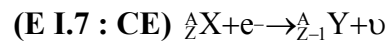
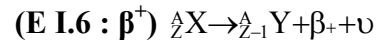
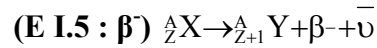
A ces produits de corrosion, il faut ajouter des éléments, en concentration plus faible, issus de phénomènes de dégradations mécaniques et d'usures de certains composants du circuit primaire. Il s'agit principalement du cobalt, provenant des stellites et des tubes GV, de l'argent, provenant de la détérioration des barres de commande et/ou de certains joints et de l'antimoine, provenant de certaines pompes [22].

Activation des produits de corrosion

Lors de leur circulation dans le circuit primaire, les produits de corrosion passent dans le cœur du réacteur et peuvent y être retenus. Certains éléments sont alors susceptibles de devenir **radioactifs** par **activation** neutronique. L'absorption d'un neutron par un noyau (A_ZX) va donner naissance à un isotope ${}^{A+1}_ZX$ suivant la réaction nucléaire :



où γ est un photon gamma. Si le noyau $^{A+1}_Z X$ est instable, il peut se réarranger selon différents modes de désintégration (β^- , β^+ ou capture électronique(CE)) qui sont accompagnés de photons γ dans la majorité des cas :



où X représente le noyau père, Y le noyau fils, ν un neutrino, $\bar{\nu}$ un antineutrino, β^- un électron et β^+ un positron.

D'après les mesures des radioactivités spécifiques (nombre de désintégrations par unité de temps et par quantité de matière), il est possible de faire une estimation du temps de rétention des éléments dans la zone sous flux neutronique pendant un cycle : entre un et trois mois [23,21]. Les zones les plus propices à la rétention des produits de corrosion sont situées à la surface des crayons combustibles et les grilles de maintien du combustible. A la surface des crayons, des bulles de vapeur peuvent se former du fait de la température élevée du combustible. Elles augmentent la probabilité de dépôt en concentrant les produits de corrosion dans la phase liquide. Le Tableau I.3 donne les principaux isotopes radioactifs rencontrés dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression.

Tableau I.3 : Caractéristiques des principaux radionucléides présents dans le circuit primaire.

Isotope radioactif	Période	Energie du rayonnement γ (keV)	Isotope père
⁵⁸ Co	71 jours	810	⁵⁸ Ni
⁶⁰ Co	5,3 ans	1173 et 1333	⁵⁹ Co
⁵⁹ Fe	45 jours	1099 et 1292	⁵⁸ Fe
⁵⁴ Mn	313 jours	840	⁵⁴ Fe
⁵¹ Cr	28 jours	320	⁵⁰ Cr
^{110m} Ag	253 jours	658 et 885	¹⁰⁹ Ag
¹²² Sb	2,7 jours	564	¹²¹ Sb
¹²⁴ Sb	60 jours	603	¹²³ Sb

m : signifie que le noyau est instable mais a une durée de vie suffisamment longue pour qu'il puisse être observé.

Les radionucléides les plus nocifs sont le ⁵⁸Co et le ⁶⁰Co. Ensuite viennent le ^{110m}Ag [24] et le ¹²⁴Sb [25]. **Le ⁵⁸Co et le ⁶⁰Co sont responsables de 80 %¹ des doses reçues par les agents** : la nocivité du ⁵⁸Co est liée à sa concentration plus importante dans le circuit primaire par rapport aux autres radionucléides alors que dans le cas du ⁶⁰Co, elle est due à l'énergie importante de son rayonnement ainsi qu'à la durée de sa période radioactive.

I.2.1.b) Caractérisation des produits de corrosion

Il est difficile d'avoir une vision claire de la répartition des produits de corrosion entre matière en suspension et ions en solution du fait de la difficulté d'effectuer des prélèvements. Les analyses réalisées dans les centrales nucléaires se bornent à déterminer la composition élémentaire d'échantillons liquides prélevés dans le circuit de contrôle chimique et volumétrique (RCV) et celle des particules recueillies sur les filtres. Il faut garder à l'esprit que les résultats obtenus sont spécifiques de chaque réacteur étudié et dépendent de son âge et de son histoire. Malgré cela, il est possible de dégager des tendances générales.

¹ 50 % pour le ⁶⁰Co et 30 % pour le ⁵⁸Co.

Formes des produits de corrosion

Les produits de corrosion sont classés en deux catégories :

- les **solubles**, qui regroupent toutes les espèces dissoutes. Dans le domaine nucléaire, il est très fréquent de considérer comme dissoutes toutes les espèces présentes dans le filtrat, après passage sur un filtre de 0,45 μm . Les particules colloïdales, qui ont une taille bien inférieure, sont alors considérées comme solubles. Elles ne sont donc pas comptabilisées en tant que matière solide [21].
- les **insolubles**, particules arrêtées par des filtres de diamètre supérieur à 0,45 μm .

Dans le circuit primaire, les **particules** peuvent avoir **deux origines**. La première est de nature **physico-chimique**. Lorsque la limite de solubilité est atteinte, les ions précipitent sous la forme de particules dont la taille varie de quelques nanomètres à quelques micromètres [49]. La seconde est due à la **dégradation mécanique** de matériaux, par exemple l'arrachement de matière au niveau des paliers de pompes primaires.

Taille des particules

La granulométrie des particules varie selon la phase dans laquelle se trouve le réacteur (phase de marche normale ou phase d'arrêt) [21,33,26]. Elle s'étend sur une gamme assez large allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. La taille des particules augmente avec l'âge du réacteur [33]. Ce phénomène est appelé, dans le domaine colloïdal, phénomène de vieillissement d'Ostwald [49]. La distribution en taille des particules suit une loi de type log/normale (Tableau I.4). Les caractéristiques de cette distribution sont données en Annexe 1. Différentes campagnes de prélèvements ainsi que des expériences réalisées en boucle d'essais (Tableau I.4) tendent à montrer que cette distribution est centrée sur la valeur de **0,5 μm** .

Tableau I.4 : Distribution en taille des particules présentes dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression [27].

Distribution en taille des particules	Référence
Distribution log/normale des particules centrée sur une valeur moyenne en nombre d'environ 0,5 µm	[28]
Distribution log/normale des particules centrée sur une valeur moyenne en nombre d'environ 0,45 µm	[29]
Distribution log/normale étroite : a) en nombre : centrée sur 0,5 µm et limitée à 2 µm b) en masse : centrée sur 1,35 µm , 6 % des particules ont une taille inférieure à 0,5 µm et 0,15 % ont une taille inférieure à 0,2 µm .	[30]

Répartition de l'activité

La répartition de la radioactivité entre la fraction soluble et insoluble diffère selon la phase de fonctionnement dans laquelle se trouve le réacteur. Une campagne de mesures effectuée dans les centrales françaises en 2005 (Tableau I.5) permet de dégager une tendance générale sur la répartition du ^{58}Co et ^{60}Co entre les espèces solubles et insolubles.

Tableau I.5 : Répartition entre les espèces solubles et insolubles du ^{58}Co et ^{60}Co dans le fluide primaire des centrales nucléaires françaises [23]. Les pourcentages rapportés sont des moyennes mesurées sur plusieurs centrales.

	^{58}Co		^{60}Co	
	% soluble	% insoluble	% soluble	% insoluble
Fonctionnement normal stationnaire	27	73	55	45
Ecart type	20		21	
Arrêt à chaud	52	48	62	38
Ecart type	24		25	
Arrêt à froid	94	6	77	23
Ecart type	10		37	

En fonctionnement normal stationnaire, le ^{58}Co est majoritairement sous la forme de particules alors que le ^{60}Co se répartit de manière équivalente entre les formes solubles et insolubles. Les phases d'arrêt et de redémarrage entraînent une augmentation de la radioactivité totale et donc de la concentration en espèces solubles et insolubles dans le fluide primaire [31]. Par conséquent, les bilans qui sont établis se font sur des quantités de matière de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celles présentes en marche normale. En phase d'arrêt à chaud, le ^{58}Co se partage de manière sensiblement égale entre les formes solubles et insolubles. Le ^{60}Co est majoritairement sous forme soluble. Lors de l'arrêt à froid, le ^{58}Co et ^{60}Co sont principalement solubles. Cette augmentation de la concentration en espèces dissoutes est attribuée à la dissolution des dépôts à base de nickel sur le combustible : la solubilité du nickel et du fer augmente lorsque la température diminue [11].

Lister [32] observe que 50 % de l'activité est transportée par des particules de taille comprise entre 0,2 et 0,45 μm . La limite basse de la taille des particules est imposée par la porosité des filtres employés par Lister. Or, d'après les données du Tableau I.4, ces particules ne représentent que 6 % de la masse totale transportée dans le circuit primaire. Par conséquent, la majorité de l'activité est transportée par les plus petites particules. Le domaine de taille considéré correspond au domaine colloïdal [45].

Concentration des produits de corrosion

La **concentration en produits de corrosion** dans le fluide primaire est de **quelques dizaines $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (ppb)**. Cette concentration est très faible mais suffit à générer des doses de radioactivité non négligeables. Lors des phases d'arrêt et de redémarrage, elle augmente de manière significative [33]. Une étude menée sur les réacteurs à eau sous pression belges [33,21] a établi que chaque fois que les conditions physico-chimiques du milieu primaire sont modifiées la concentration en particules augmente.

Composition élémentaire et structure des produits de corrosion

Les principaux éléments constituant les produits de corrosion sont le **nickel**, le **fer**, et à plus faible concentration le **cobalt**. Le chrome et le manganèse peuvent aussi être présents [34]. La proportion de l'ensemble de ces éléments est variable d'un réacteur à l'autre mais le nickel et le fer restent toujours les plus importants. Ils sont essentiellement sous la forme de particules [35,36]. Les plus petites sont enrichies en nickel et les plus grosses en fer.

Il existe peu de données sur la structure cristalline des particules [35]. La littérature est plus fournie en ce qui concerne les dépôts [15,37,38,39,40]. La structure cristalline des **dépôts** est de type **spinelle inverse** comme celle de Fe_3O_4 . La phase la plus fréquemment observée est la ferrite mixte où le fer est substitué par du nickel, du cobalt et/ou du chrome. Dans ces structures des excès de nickel ont été observés laissant supposer l'existence de nickel métallique (Ni^0) et/ou d'oxyde de nickel (NiO). Il semblerait que les particules aient également une structure spinelle inverse [41]. **Dans la suite de cette étude nous ferons l'hypothèse, raisonnable, que la structure cristalline des particules est la même que celle des dépôts.**

I.2.1.c) Résumé

Les principaux éléments dans les produits de corrosion sont le nickel et le fer. Le cobalt est présent à des teneurs beaucoup plus faibles mais est responsable de 80 % des doses reçues par le personnel de maintenance. Les éléments constituant les produits de corrosion se répartissent sous la forme d'espèces solubles, de particules et de **colloïdes**. Ces derniers portent plus de la moitié de la radioactivité véhiculée le long du circuit primaire. Les systèmes d'épuration mis en place (tels que les filtres et les résines) restent le plus souvent transparents vis-à-vis des colloïdes. Enfin, la structure cristalline des dépôts est de type spinelle inverse. Les particules en suspension sont supposées avoir la même structure. Le Tableau I.6 résume les caractéristiques des particules présentes dans le fluide primaire.

Tableau I.6 : Résumé des caractéristiques des particules présentes dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression.

Composition élémentaire	Nickel, fer et à plus faible teneur le cobalt.
Structure cristalline	Hypothèse : spinelle inverse.
Phases probables	Magnétite, ferrite de cobalt, ferrite de nickel et ferrites mixtes. Existence possible de nickel métallique et/ou de NiO .
Distribution log/normale	Centrée sur $0,5 \mu\text{m}$.
Transport de l'activité	Principalement par les plus petites particules : les colloïdes.

I.2.2 Purification du fluide primaire

Pour éviter une accumulation en produit de corrosion, le fluide primaire est épuré en continu dans le circuit de contrôle chimique et volumétrique (RCV). L'élimination des ions se fait au moyen de résines échangeuses d'ions et celle des particules par un système de filtres [21]. Dans le RCV, les conditions thermohydrauliques du fluide sont différentes de celles régnant dans le circuit primaire : le débit, la température et la pression y sont plus faibles, ce qui empêche le RCV de traiter rapidement de grandes quantités de fluide. Malgré cela, il reste efficace notamment dans l'élimination des ions et des grosses particules (supérieures à quelques micromètres).

Les résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'un polymère, sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels de type anionique ou cationique destinés à retenir respectivement les cations et les anions. Elles sont placées dans des réservoirs dans le RCV. Plusieurs combinaisons sont réalisées : soit des résines anioniques ou cationiques sont utilisées séparément soit, elles sont mélangées (lits mélangés). Les résines permettent d'éliminer :

- une fraction des produits de corrosion ;
- les produits de fission présents en solution suite à d'éventuelles ruptures de gaines contenant le combustible ;
- les ions présents dans l'eau d'apport comme par exemple le calcium et le sodium.

Les filtres

Les filtres sont placés en amont et en aval des résines échangeuses d'ions. Ils sont surtout utilisés pour les protéger des particules en suspension. Le système de filtration est constitué d'une cascade de filtres de différentes porosités comprises entre 0,45 μm et quelques dizaines de micromètres. Il est clair que les particules colloïdales, qui ont des tailles bien inférieures à 0,45 μm , ne sont pas retenues. De plus amples détails sur les particules colloïdales seront donnés dans le chapitre II.

I.3 Modélisation du comportement des particules dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression au moyen du code PACTOLE

Dans le but de contrôler le comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression, le CEA, EDF et AREVA développent un code de calcul appelé PACTOLE [6,42]. Dans ce dernier, les particules sont supposées être transférées du cœur de la solution vers une paroi uniquement par les phénomènes de diffusion jusqu'à une distance S (modèle de Beal [43]) de cette dernière. A partir de ce point, elles ne subissent plus les turbulences du fluide et adhèrent à la paroi sous le seul effet de leur inertie. Elles effectuent un « vol libre » sans l'intervention des forces électrostatiques et de Van der Waals (Figure I.4).

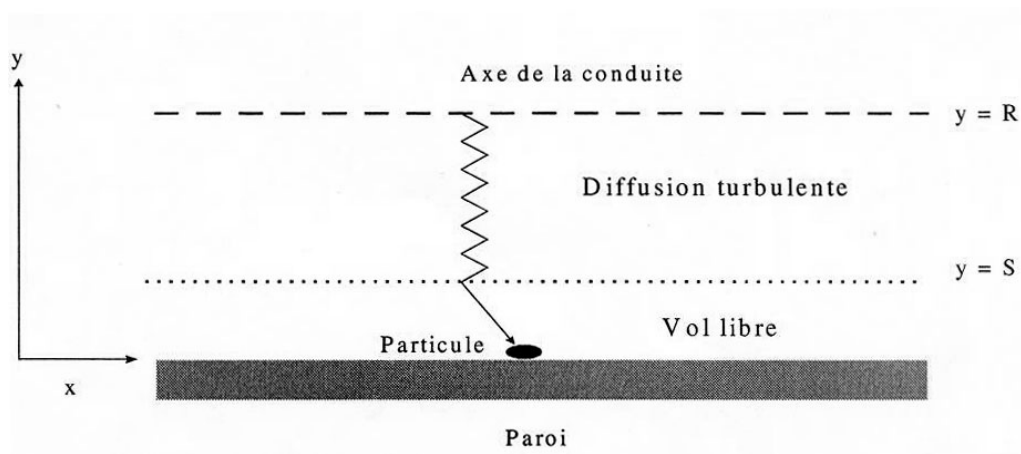


Figure I.4 : Schéma du parcours d'une particule dans une conduite selon le modèle PACTOLE [42].

PACTOLE considère que la distribution en taille des particules suit une loi de type log-normale centrée sur $0,5 \mu\text{m}$, ce qui correspond aux données expérimentales (paragraphe I.2). Or, cette taille se situe dans le domaine colloïdal où les interactions de surface peuvent prendre le pas sur les phénomènes de diffusion.

I.4 But du présent travail

Cette courte mise au point sur la physico-chimie du circuit primaire met en évidence la présence de particules essentiellement colloïdales et leur rôle néfaste.

Pour pouvoir contrôler le comportement de ces particules, au cours des cycles de fonctionnement des réacteurs, et remédier aux inconvénients qu'ils génèrent, il est nécessaire de mieux prendre en compte leurs propriétés physico-chimiques. **Le but de ce travail est de mesurer des grandeurs contrôlant les interactions électrostatiques particule-particule et particule-paroi, la charge de surface (σ_0) et le potentiel zêta (ζ), sur des particules de composition et de structure représentatives de celles rencontrées dans le circuit primaire, à des températures se rapprochant de celles régnant dans ce circuit.**

II La charge de surface. Etude bibliographique

II.1 Description des systèmes colloïdaux

Les colloïdes sont des particules dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 μm , selon la définition de l'IUPAC [44]. Ces particules peuvent être dispersées dans différentes phases (phase solide, liquide ou gaz) pour former une suspension colloïdale. Cette dernière est appelée différemment suivant la nature du milieu dispersant (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Exemples de milieux dispersants pour les particules colloïdales [45].

Phase colloïdale	Milieu dispersant	Nom	Exemples
Solide	Gaz	Aérosol	Fumée
Liquide	Gaz	Aérosol	Brouillard
Solide	Liquide	Suspension	Peinture
Liquide	Liquide	Emulsion	Lait
Gaz	Liquide	Mousse	Mousse d'extincteur

Dans la réalité, les bornes du domaine de taille citées ci-dessus ne sont pas aussi nettement marquées. Bien que ce facteur soit important, il n'est pas suffisant pour expliquer le comportement particulier des colloïdes. La particularité de ces espèces est mieux décrite en considérant le rapport surface sur volume [45]. Pour une particule colloïdale, ce rapport est grand, ce qui signifie que les forces liées au poids (telle la gravitation) sont comparables aux forces liées à la surface (telles que les forces électrostatiques et les forces de Van der Waals). Les **forces électrostatiques** sont **attractives** ou **répulsives** alors que les forces de **Van der Waals** sont toujours **attractives** [127].

Dans la suite de ce travail, nous étudions des particules solides en suspension dans un liquide. Elles peuvent porter des charges électriques à leur surface (définies par la charge de surface σ_0) qui engendrent un champ électrique. Suivant les conditions physico-chimiques régnant dans le milieu, les particules peuvent s'agglomérer sous l'effet des forces de Van der Waals et/ou électrostatiques (et donc sédimenter) ou rester en suspension (stabilisées par les forces électrostatiques). **La stabilité d'un système colloïdal est souvent reliée au potentiel**

zêta (ζ) qui est définie au paragraphe II.2.3. Lorsque deux solides ont un **potentiel zêta de même signe**, il y a **répulsion électrostatique**, et donc stabilisation, alors que lorsqu'ils possèdent un **potentiel zêta de signe opposé**, il y a **attraction, et donc déstabilisation** [46,47,48]. Autour du pH pour lequel le potentiel zêta est nul, les interactions électrostatiques sont inexistantes et les forces de Van der Waals **déstabilisent donc le système colloïdal**.

Le potentiel zêta est lui-même relié à la charge de surface σ_0 . Ces deux grandeurs seront définies dans le présent chapitre.

II.2 Description de la charge de surface (σ_0), de l'interface colloïde-solution et du potentiel zêta (ζ)

Les atomes présents à la surface d'un solide sont entourés de moins d'atomes que ceux qui sont situés en son cœur, c'est-à-dire que leur sphère de coordination n'est pas complète. Ils possèdent donc une réactivité spécifique. Dans les milieux aqueux, la surface des solides s'hydrate diminuant ainsi l'énergie de surface. Cette hydratation génère des groupes fonctionnels à la surface du matériau[49,50]. Un exemple d'hydratation de la surface de la silice est donné Figure II.1.

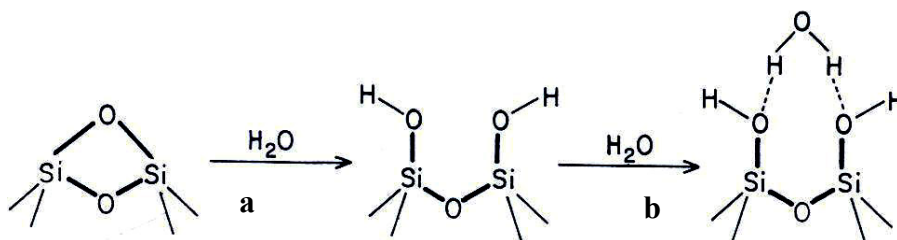


Figure II.1 : Mécanisme d'hydratation de la surface de la silice (SiO₂) [49].

Ce type d'hydratation est commun à tous les oxydes. L'étape (a) correspond à l'hydratation de la surface : il y a création de groupes fonctionnels de type hydroxyle (-OH). L'étape (b) met en évidence la physisorption des molécules d'eau sur ces groupes. Ces groupes fonctionnels peuvent se protoner ou se déprotoner, générant une charge de surface comme dans les réactions (E II.1) et (E II.2). La densité de charge de surface σ_0 (communément appelée charge de surface), rapportée à l'unité de surface, résulte du bilan des charges positives et négatives de la surface. La charge de surface dépend de la concentration

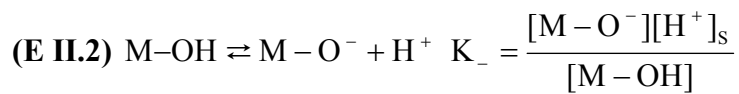
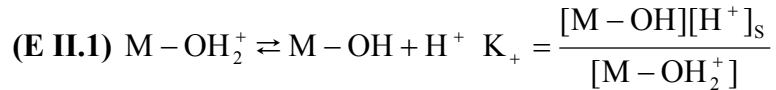
en protons dans la solution, donc du pH. Le pH pour lequel σ_0 est nulle est appelé le point de charge nulle (*point of zero charge : PZC*) [45,51]. La présence de cette charge perturbe la distribution des ions en solution dans l'environnement du solide. Cette zone perturbée est appelée interface ou double couche [45].

II.2.1 Modélisation de la charge de surface (σ_0)

Le modèle qui explique et quantifie les charges de surface est appelé modèle de complexation de surface. Ce dernier possède différents degrés de complexité : les visions les plus simples sont les modèles 2-pK monosite et 1-pK monosite, le plus élaboré est le modèle 1-pK multisites (MUSIC (MultiSite Complexation) [134]).

II.2.1.a) Description du modèle 2-pK monosite

Ce modèle suppose qu'il existe à la surface un seul type de groupes fonctionnels hydroxyles ($-\text{OH}$) amphotères capables, soit de se protoner, soit de se déprotoner [52,45,53].



où K_+ et K_- représentent les constantes d'équilibre acide-base, $[\text{H}^+]_s$ la concentration en protons à la surface, les termes entre crochets la concentration en sites de surface et M un atome métallique de surface.

Le potentiel électrochimique $\mu_{i(A)}^*$ d'une espèce i chargée dans la phase A est donnée par la relation suivante [49] :

$$(E II.3) \mu_{i(A)}^* = \mu_{i(A)}^0 + RT \ln [i]_{(A)} + z_i F \Psi_{(A)}$$

où $\mu_{i(A)}^0$ représente le potentiel chimique standard de l'espèce i dans la phase A, R la constante des gaz parfaits, T la température, $[i]_{(A)}$ la concentration de l'espèce i dans la phase A, z_i la charge portée par l'espèce i , F la constante de Faraday et $\Psi_{(A)}$ le potentiel électrique dans la phase A. $R = k \cdot N_A$ et $F = e \cdot N_A$, où N_A est le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann et e la valeur de la charge élémentaire.

Pour une espèce i distribuée entre deux phases A et B, la condition d'équilibre se traduit par :

$$(E II.4) \mu_{i(A)}^0 + RT \ln [i]_{(A)} + z_i F \Psi_{(A)} = \mu_{i(B)}^0 + RT \ln [i]_{(B)} + z_i F \Psi_{(B)}$$

En supposant les potentiels chimiques standards μ_i^0 identiques dans les phases A et B et le potentiel électrique nul dans l'une d'elle ($\Psi_{(B)} = 0$), il vient :

$$(E II.5) [i]_{(A)} = [i]_{(B)} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi_{(A)}}{kT}\right)$$

La relation (E II.5) est appelée l'équation de Boltzmann dans laquelle $\Psi_{(A)}$ représente le potentiel électrique au point où $[i]_{(A)}$ est évaluée. Pour les protons soumis au potentiel électrique Ψ^0 à la surface des particules, il vient :

$$(E II.6) [H^+]_s = [H^+]_{\text{Solution}} \exp\left(-\frac{e \Psi_0}{kT}\right)$$

L'utilisation de (E II.6) dans les constantes de réaction K_+ (E II.1) et K_- (E II.2) donne :

$$(E II.7) K_+ = \frac{[M - OH_2^+][H^+]_{\text{Solution}}}{[M - OH]} \exp\left(-\frac{e \Psi_0}{kT}\right)$$

$$(E II.8) K_- = \frac{[M-O^-][H^+]_{\text{Solution}}}{[M-OH]} \exp\left(\frac{e\Psi_0}{kT}\right)$$

Le bilan des charges à la surface est donné par σ_0 .

$$(E II.9) \sigma_0 = [M-OH_2^+] - [M-O^-]$$

Au **point de charge nulle**, la **concentration en sites positifs** $[M-OH_2^+]$ **est égale à la concentration en sites négatifs** $[M-O^-]$ et les interactions électrostatiques s'annulent. K_+ et K_- sont liées au PZC par l'équation (E II.10) [45].

$$(E II.10) PZC = \frac{1}{2}(pK_+ + pK_-)$$

En raison de sa facilité d'utilisation, ce modèle est le plus employé pour caractériser la réactivité de surface des solides. Sa faiblesse est qu'il ne considère qu'un seul type de site et que ce site est amphotère. Cette hypothèse est simplificatrice. En effet, il est fort probable que les constantes K_+ et K_- dépendent de l'orientation cristallographique des surfaces et de la nature des sites fonctionnels $-OH$.

II.2.1.b) Description du modèle 1-pK multisites

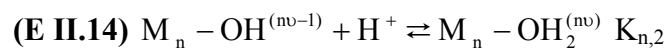
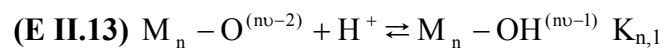
Ce modèle considère que la réactivité des groupes de surface dépend du nombre de coordination des atomes métalliques et des oxygènes de surface [54,55,56,57]. Par conséquent, chaque face possèdera un caractère acido-basique différent. La charge formelle δ portée par les groupes fonctionnels $-OH$ est définie par la relation (E II.11) :

$$(E II.11) \delta = n v_a - p$$

où n représente le nombre d'atomes M liés à l'atome d'oxygène de surface, v_a la valence de la liaison $M-O$ et p le nombre de protons portés par l'atome d'oxygène. La valence v_a de la liaison est définie comme le rapport entre la charge z de l'atome M et son nombre de coordination N :

$$(E II.12) \quad v_a = \frac{z}{N}$$

La forme générale des réactions de protonation de la surface est donnée par les équilibres (E II.13) et (E II.14) [56] :



où $K_{n,1}$ et $K_{n,2}$ représentent les constantes d'équilibre. Plus la charge formelle δ est positive et plus l'acidité du groupe fonctionnel $-OH$ est forte.

Exemple : la gibbsite $Al(OH)_3$ [55]

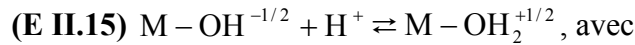
Les particules apparaissent sous forme de plaquettes hexagonales.

Les trois charges positives ($z = 3$) de l'aluminium en coordinence $N = 6$ sont compensées par celles de 6 OH^- : $v = \frac{z}{N} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$.

- pour un groupe $Al-OH$ mono-coordonné de surface : $\delta = nv - p = 1 * \frac{1}{2} - 1 = -\frac{1}{2}$. La charge portée par le groupe fonctionnel $-OH$ vaut alors $-\frac{1}{2}$.
- pour un groupe Al_2-OH di-coordonné de surface : $\delta = nv - p = 2 * \frac{1}{2} - 1 = 0$. Le groupe fonctionnel $-OH$ ne porte pas de charge.

II.2.1.c) Description du modèle 1-pK monosite

Ce modèle est un cas particulier du modèle 1-pK multisites décrit ci-dessus. L'hypothèse avancée est que le solide est constitué d'une seule face cristallographique et d'un seul type de site fonctionnel [58]. Par exemple, dans le cas de l'hématite, si les sites fonctionnels $-OH$ sont considérés comme mono-coordinés alors, le comportement acido-basique de cette dernière est décrit par la réaction (E II.15) :



$$(E II.16) \quad K = \frac{[M - OH_2^{+1/2}]}{[M - OH^{-1/2}][H^+]_{\text{Solution}}} \exp\left(\frac{e\Psi_0}{kT}\right)$$

où K est la constante d'équilibre acide-base. Au point de charge nulle, les concentrations en sites positifs $[M - OH^{-1/2}]$ et négatifs $[M - OH_2^{+1/2}]$ sont égales. K prend la forme suivante :

$$(E II.17) \quad K = 10^{pZC}$$

II.2.1.d) Résumé

Le modèle de type 1-pK multisites est le plus réaliste pour décrire la répartition des charges à la surface d'un solide mais reste assez peu utilisé. En effet, cette représentation demande un grand nombre de données pour pouvoir caractériser la structure cristallographique de la surface du solide qui ne sont pas toujours évidentes à obtenir. Pour ces raisons, les modèles de type 2-pK monosite et 1-pK monosite restent les plus utilisés dans la majorité des cas. Dans l'interprétation de nos données, **nous utilisons le modèle 2-pK monosite** car il a donné lieu à de nombreuses publications, permettant de comparer nos résultats à la bibliographie.

II.2.2 Structure de l'interface colloïde-solution

Plusieurs représentations permettent d'expliquer l'organisation des ions de la solution près d'une surface chargée. La plus simple est celle de Helmholtz et les plus complexes sont les modèles dit de la triple et quadruple couche. Cette dernière ne sera pas décrite ici [45,53,49,51].

II.2.2.a) Description du modèle de Helmholtz

Le modèle proposé par Helmholtz considère l'interface solide-liquide comme un condensateur plan : la charge de surface est compensée par des ions de charge opposée qui sont localisés sur un plan situé à une distance d de la surface (Figure II.2).

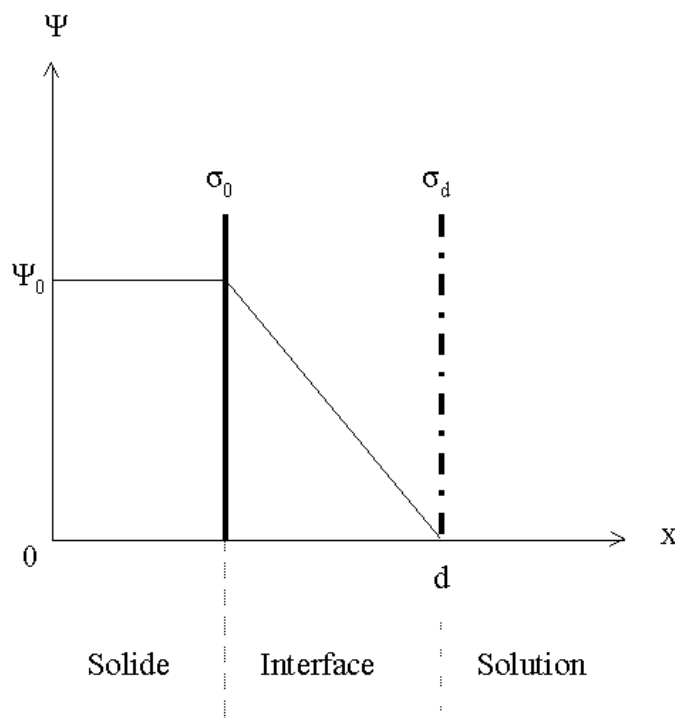


Figure II.2 : Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle d'Helmholtz. Ψ_0 (V) représente le potentiel de surface, σ_0 (C.m⁻²) la charge de surface du solide et σ_d (C.m⁻²) la charge au plan d [45,53].

Cette structure est équivalente aux armatures d'un condensateur plan constituées par la surface du solide (de charge de surface σ_0) et le plan d qui contient les contre-ions (de charge

σ_d). Afin de respecter l'électroneutralité globale de l'interface, la relation (E II.18) doit être vérifiée :

$$(E II.18) \quad \sigma_0 + \sigma_d = 0$$

L'évolution du potentiel dans l'interface est décrite par l'équation de Poisson :

$$(E II.19) \quad \nabla^2 \Psi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

où ∇^2 représente l'opérateur Laplacien ($\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$), Ψ le potentiel, ρ la densité de charge volumique, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative du milieu. Cette dernière est considérée comme invariante dans l'espace considéré. La densité de charge dans une unité de volume est donnée par (E II.20) :

$$(E II.20) \quad \rho = \sum_i n_i z_i e$$

où n_i est le nombre d'ions i dans le volume étudié, z_i la charge de l'ion i et e la charge élémentaire. L'égalité (E II.21) suivante est vérifiée si et seulement si les plaques du condensateur plan sont infinies [53] :

$$(E II.21) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial y} = \frac{\partial \Psi}{\partial z} = 0$$

Cette relation permet de simplifier l'équation de Poisson (E II.19) :

$$(E II.22) \quad \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

où x représente la distance entre la surface et le plan d (Figure II.2). Entre $x = 0$ et $x = d$, l'espace est considéré comme exempt de charge, ce qui impose que la densité de charge est nulle ($\rho = 0$). Par conséquent, la variation de potentiel, dans l'interface, donnée par l'intégration de la relation (E II.22), est linéaire entre les deux armatures du condensateur. La capacitance C ($F.m^{-2}$) de l'interface, déduite de l'équation de Poisson (E II.22), est uniquement fonction de la distance d des ions à la surface (E II.23) :

$$(E II.23) \quad C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d}$$

Pour une distance d fixée, C n'est pas directement dépendante de l'environnement physico-chimique et est constante. En fait, il est peu probable que les ions restent figés sur le plan d et compensent la totalité de la charge de surface. De plus, l'expérience montre que la capacité de l'interface n'est pas constante. Ces constatations ont mené Gouy [59] et Chapman [60] à modifier le système établi par Helmholtz en prenant en compte l'agitation thermique.

II.2.2.b) Description du modèle de Gouy et Chapman

L'agitation thermique disperse les ions qui compensent la charge de surface. Ces derniers sont localisés dans un espace appelé couche diffuse et sont appelés contre-ions car ils ont une charge opposée à celle de la surface. Les ions portant la même charge que la surface sont des co-ions. La concentration en contre-ions augmente en s'approchant de la surface et inversement pour les co-ions. Le respect de l'électroneutralité, sur l'ensemble de l'interface, impose l'égalité suivante :

$$(E II.24) \quad \sigma_0 + \sigma_d = 0$$

où σ_d représente la charge de la couche diffuse.

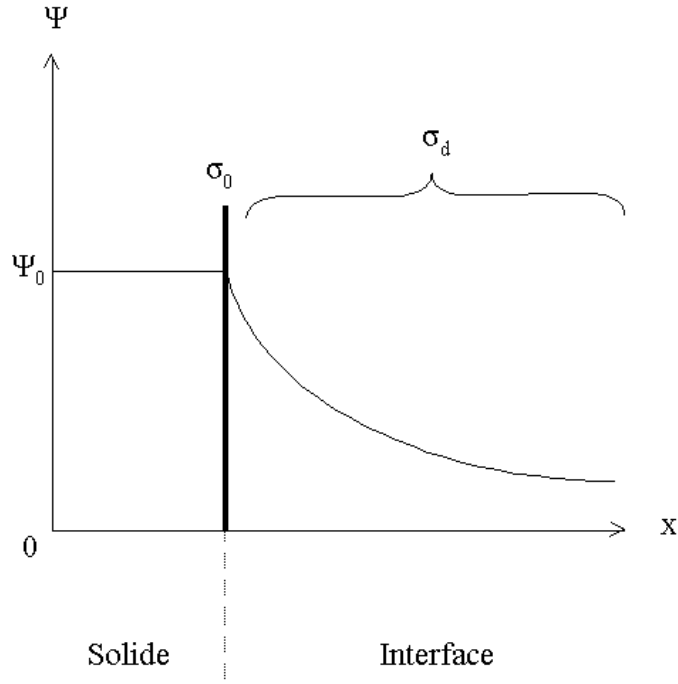


Figure II.3 : Schéma de l'interface solide-liquide suivant le modèle de Gouy et Chapman. Ψ_0 (V) représente le potentiel de surface, σ_0 (C.m⁻²) la charge de surface du solide et σ_d (C.m⁻²) la charge dans la couche diffuse [45,53].

Pour un ion i , le rapport entre le nombre d'ions n_i présents dans la couche diffuse par unité de volume et celui des ions n_i^0 présents au cœur de la solution est donné par la relation de Boltzmann (E II.5). Cette dernière peut également être exprimée de la façon suivante :

$$(E II.25) \quad n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right) \text{ ou } \frac{n_i}{n_i^0} = \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right)$$

où z_i représente la charge de l'ion i , e la charge élémentaire, Ψ le potentiel électrique dans l'interface, k la constante de Boltzmann et T la température.

Dans le cas où la surface des solides est considérée comme planes, la combinaison de (E II.20), (E II.22) et (E II.25) aboutit à la relation de Poisson-Boltzmann :

$$(E II.26) \quad \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(\frac{z_i e \Psi}{kT}\right)$$

Pour un électrolyte symétrique, c'est-à-dire quand le cation et l'anion possèdent la même charge en valeur absolue, l'équation (E II.26) devient :

$$(E II.27) \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2n^0ze}{\epsilon_0\epsilon_r} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{kT}\right)$$

En multipliant le membre de gauche et le membre de droite par $2\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)$,

$$(E II.28) \quad 2 \frac{d\Psi}{dx} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{4n^0ze}{\epsilon_0\epsilon_r} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{kT}\right) \frac{d\Psi}{dx}$$

Le membre de gauche est la dérivée, par rapport à x, de $\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2$. L'intégrale par rapport à x est de la forme :

$$(E II.29) \quad \int_0^{+\infty} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 dx = \int_{\Psi}^0 \frac{4n^0}{\epsilon_0\epsilon_r} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{kT}\right) d\Psi$$

La solution de cette intégration entre un point appartenant à la solution (où $\Psi = 0$ et $\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)=0$) et un point de la double couche, est :

$$(E II.30) \quad \frac{d\Psi}{dx} = -\left[\frac{8n^0kT}{\epsilon_0\epsilon_r}\right]^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{2kT}\right)$$

La solution de l'intégration de (E II.30) pour x variant de zéro à l'infini et pour Ψ variant de Ψ_0 à zéro est de la forme suivante :

$$(E II.31) \quad \tanh\left(\frac{ze\Psi}{4kT}\right) = \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4kT}\right) \exp(-\kappa x)$$

où Ψ_0 représente le potentiel électrique de surface, κ le paramètre de Debye-Hückel et x la distance à la surface.

Pour des potentiels faibles (inférieurs à kT , c'est-à-dire 25 mV à 25°C), l'approximation $\tanh(x) = x$, est utilisée pour simplifier la relation et conduit à une variation exponentielle du potentiel dans l'interface :

$$(E II.32) \quad \Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x)$$

où κ représente le paramètre de Debye-Hückel.

$$(E II.33) \quad \kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i n_i^0 z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{1/2} = \left(\frac{2000 F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \right)^{1/2} I^{1/2} \text{ (en m}^{-1}\text{)}$$

où F représente la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et I la force ionique du milieu.

κ^{-1} a la dimension d'une longueur et est appelé **longueur de Debye-Hückel**. Dans le langage courant, κ^{-1} est fréquemment considéré comme représentant l'**étendue de la couche diffuse**. Ceci est un abus de langage car en réalité, κ^{-1} représente la distance pour laquelle le potentiel chute de $\frac{\Psi_0}{e}$ (où, $e \approx 2,7$ base du logarithme Népérien) dans la couche diffuse. L'électroneutralité de la solution est donc encore perturbée au-delà de κ^{-1} par la présence de la charge de surface. Cette perturbation est pratiquement nulle à partir d'une distance de 3 à 4 κ^{-1} . La charge présente dans la couche diffuse (σ_d) est obtenue après intégration de l'équation suivante :

$$(E II.34) \quad \sigma_d = \int_0^\infty \rho dx = - \int_0^\infty \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \Psi}{dx^2} dx$$

Pour un électrolyte symétrique, la solution de cette intégration est de la forme :

$$(E \text{ II.35}) \quad \sigma_d = \frac{2\kappa kT \epsilon_0 \epsilon_r}{ze} \sinh\left(\frac{ze\Psi_0}{2kT}\right)$$

La capacitance C_d de la couche diffuse est donnée par :

$$(E \text{ II.36}) \quad C_d = \frac{d\sigma_d}{d\Psi_0} = \epsilon_0 \epsilon_r \kappa \cosh\left(\frac{ze\Psi_0}{2kT}\right)$$

Le modèle de Gouy et Chapman permet de mieux décrire le comportement de l'interface mais possède quelques faiblesses notamment lorsque le potentiel électrique et/ou les concentrations en sel de fond sont grands : la capacitance de la couche diffuse devient infinie. De plus, cette vision de l'interface repose sur l'hypothèse que les ions sont infiniment petits et peuvent donc s'approcher de la surface sans aucune restriction ce qui ne correspond pas à la réalité.

II.2.2.c) Description du modèle de Stern

Stern [61,62] combine les représentations de Helmholtz et de Gouy-Chapman en faisant l'hypothèse que les ions ont une taille finie. Ceci implique l'existence d'une distance β limite au-delà de laquelle les ions ne pourront pas aller. β est appelé plan de Stern.

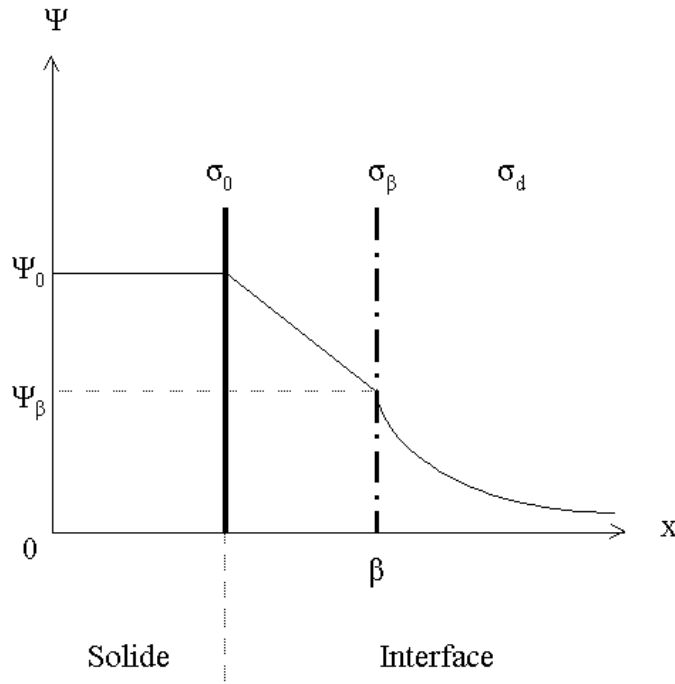


Figure II.4 : Modèle de Stern. σ_β (C.m^{-2}) représente la charge présente au plan β , Ψ_β (V) le potentiel au plan β , Ψ_0 (V) le potentiel de surface, σ_0 (C.m^{-2}) la charge de surface du solide et σ_d (C.m^{-2}) la charge dans la couche diffuse [45,53].

Ainsi, les ions qui ont une affinité particulière pour la surface se positionnent au plan de Stern et compensent une fraction de la charge de surface. Le reste est compensé par les ions présents de la couche diffuse. Le respect de l'électroneutralité impose l'égalité suivante :

$$(E \text{ II.37}) \quad \sigma_0 + (\sigma_\beta + \sigma_d) = 0$$

où σ_β est la charge au plan de Stern. Le découpage de l'interface proposé par Stern est contradictoire. En effet, à l'équilibre, l'affinité particulière avec la surface des ions placés au plan β implique qu'ils soient peu mobiles. Or, le plan de Stern est également le lieu où commence la couche diffuse qui est soumise à l'agitation thermique. Par conséquent, la stabilité des ions au plan de Stern n'est pas évidente.

II.2.2.d) Description du modèle de Grahame (ou triple couche)

Grahame [63,62] propose de résoudre ce problème en décalant le commencement de la couche diffuse par rapport au plan de Stern. Le **Plan Interne d'Helmholtz (PIH)** (ou Plan de Stern) sera le lieu de l'**adsorption spécifique** des ions ayant une affinité particulière avec la surface et le **Plan Externe d'Helmholtz (PEH)** marquera le début de la couche diffuse. Le plan PIH se situe à une distance β de la surface et le plan PEH à une distance d de cette dernière (Figure II.5).

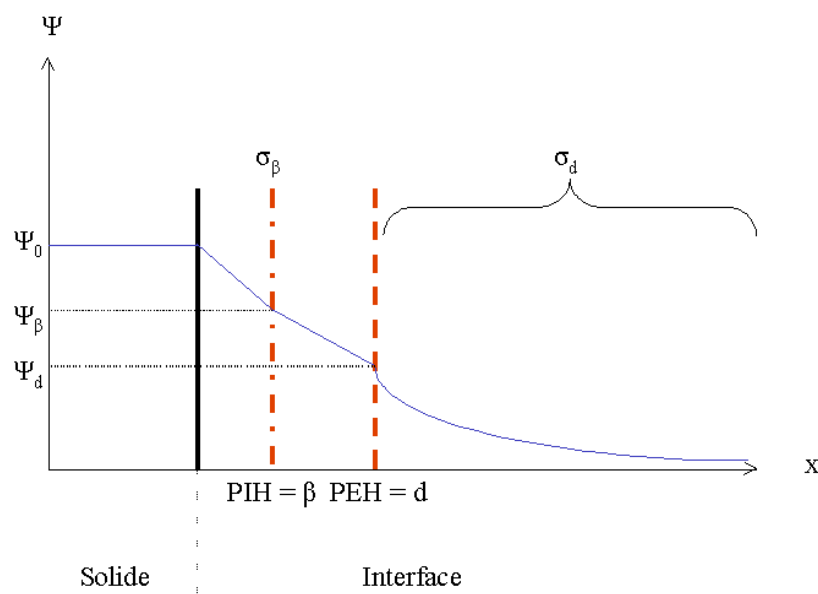


Figure II.5 : Modèle de Grahame. PIH représente le Plan Interne d'Helmholtz, PEH le Plan Externe d'Helmholtz, Ψ_d (V) le potentiel au plan d, σ_β (C.m⁻²) la charge présente au plan β , Ψ_β (V) le potentiel au plan β , Ψ_0 (V) le potentiel de surface, σ_0 (C.m⁻²) la charge à la surface du solide et σ_d (C.m⁻²) la charge dans la couche diffuse [45,53].

La distance entre la surface et le plan externe d'Helmholtz est, tout au plus, de quelques nanomètres, ce qui ne laisse la place que pour quelques couches de solvant. Par conséquent, les ions faiblement hydratés vont pouvoir traverser l'interface plus facilement et se placer au PIH. Ceux qui sont fortement hydratés se placeront au PEH. En règle générale, les anions sont localisés au PIH du fait qu'ils sont peu ou pas hydratés alors que les cations, plus fortement hydratés, restent au niveau du PEH.

Le modèle de Grahame est appelé communément le modèle de la triple couche. Les calculs menés dans la représentation de Gouy et Chapman, pour obtenir la densité de charge dans la couche diffuse (σ_d), sont applicables dans le modèle de la triple couche. Seules les bornes des différentes intégrations sont différentes. Les intégrations suivant x se font sur l'intervalle $[d, +\infty]$ et pour le potentiel électrique Ψ sur l'intervalle $[\Psi_d, +\infty]$.

$$(E \text{ II.38}) \quad \sigma_d = \frac{2\kappa kT \varepsilon_0 \varepsilon_r}{ze} \sinh\left(\frac{ze\Psi_d}{2kT}\right)$$

II.2.2.e) Définition de la notion de complexe de sphère externe et de complexe de sphère interne

L'adsorption spécifique d'ions à la surface d'un solide peut se faire de deux façons. La première fait intervenir des interactions de nature électrostatique, c'est-à-dire que l'ion se place au niveau du plan de Stern β (ou PIH) (Figure II.5), après avoir perdu sa sphère d'hydratation. La deuxième est le résultat de la formation d'une liaison de type covalent avec les groupes fonctionnels de surface (-OH). Dans le langage courant, les espèces localisées au **plan de Stern** forment des **complexes** dit de **sphère externe** alors que celles qui sont situées à la **surface** forment des **complexes** dit de **sphère interne** [64] (Figure II.6).

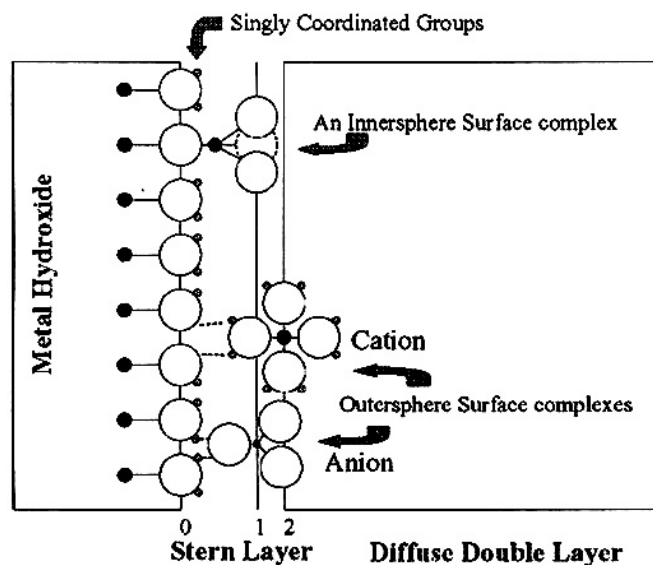


Figure II.6 : Représentation schématique de l'interface solide-liquide dans le cas d'un hydroxyde. Cette représentation reste bien entendu valide pour l'ensemble des solides dont les oxydes [64]. Le plan 0 représente la surface du solide, le plan 1 la couche de Stern (ou plan interne d'Helmholtz) et le plan 2 le plan externe d'Helmholtz. Les grosses sphères blanches représentent les atomes d'oxygène et les petites sphères blanches les atomes d'hydrogène.

II.2.2.f) Résumé

La représentation de Grahame (où modèle de la triple couche) est souvent utilisée pour décrire l'interface solide-liquide. Sa faiblesse est le grand nombre de paramètres à acquérir. Dans des conditions particulières, par exemple dans des milieux de faible force ionique, il est possible d'utiliser des approximations qui permettent de réduire le nombre de paramètres à connaître. Ces dernières ont un domaine d'application bien précis [45] et il faut donc rester vigilant quant à leur validité lorsqu'elles sont utilisées.

La charge de surface σ_0 est le plus souvent déterminée par titrage acide-base d'une suspension de solide. En fait, le titrage ne mesure pas directement cette charge mais la déduit à partir du bilan des protons fixés par le solide. Pour vérifier que le PZC correspond bien à une charge nulle, un titrage à plusieurs forces ioniques est effectué. Lorsque la charge est nulle, les interactions électrostatiques sont nulles et la charge ne doit plus dépendre de la force ionique. Les courbes de titrages doivent donc se croiser en un point appelé *point of zero salt effect* ou PZSE, qui est considéré comme le vrai pH où la charge est nulle.

Il est important de remarquer que malgré la complexité du modèle 1-pK monosite, les constantes acide-base sont déterminées directement à partir de la cristallographie et des distances interatomiques. Par contre, dans le modèle 2-pK monosite, les paramètres chimiques et électrostatiques ne peuvent pas être déterminés de façon indépendante et sont généralement calculés par ajustement des mesures d'acido-basicité, ce qui pose beaucoup de questions sur leur validité.

II.2.3 Définition du potentiel zêta

Lorsqu'une particule et un liquide sont en mouvement l'un par rapport à l'autre, seule une fraction de la couche liquide contenant les contre ions est entraînée avec la particule. La limite entre la partie mobile et immobile est appelée **plan de cisaillement** (PC) (Figure II.7).

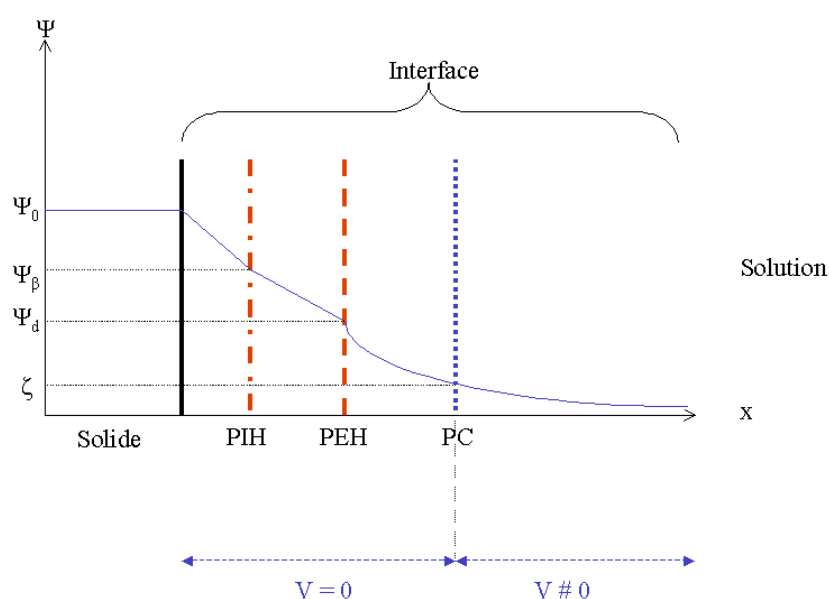


Figure II.7 : Schéma de l'interface solide-liquide. PC est le plan de cisaillement et ζ (V) le potentiel au PC appelé potentiel zêta. PIH représente le Plan Interne d'Helmholtz, PEH le Plan Externe d'Helmholtz, Ψ_d (V) le potentiel au PEH, Ψ_β (V) le potentiel au PIH, Ψ_0 (V) représente le potentiel de surface et V (m.s^{-1}) la vitesse relative du liquide par rapport à la surface du solide [51].

Le plan de cisaillement découpe l'interface en deux zones. Dans chacune d'elles l'électroneutralité n'est pas respectée (mais elle l'est sur l'ensemble de l'interface) du fait de

l'accumulation des contre-ions pour compenser la charge à la surface du solide. Cette situation donne naissance, lors du déplacement des colloïdes, à une différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution, appelée **potentiel zêta (ζ)**.

La position du plan de cisaillement (PC) varie selon les conditions physico-chimiques du milieu et le type de solides étudiés. Les résultats expérimentaux [45] montrent qu'il se situe au maximum à quelques nanomètres au-delà du plan externe d'Helmholtz (PEH). Lorsque la concentration en sel de fond n'excède pas $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le plan de cisaillement peut être assimilé au PEH. Le potentiel au PEH (Ψ_d) et le potentiel zêta sont alors égaux (Figure II.11).

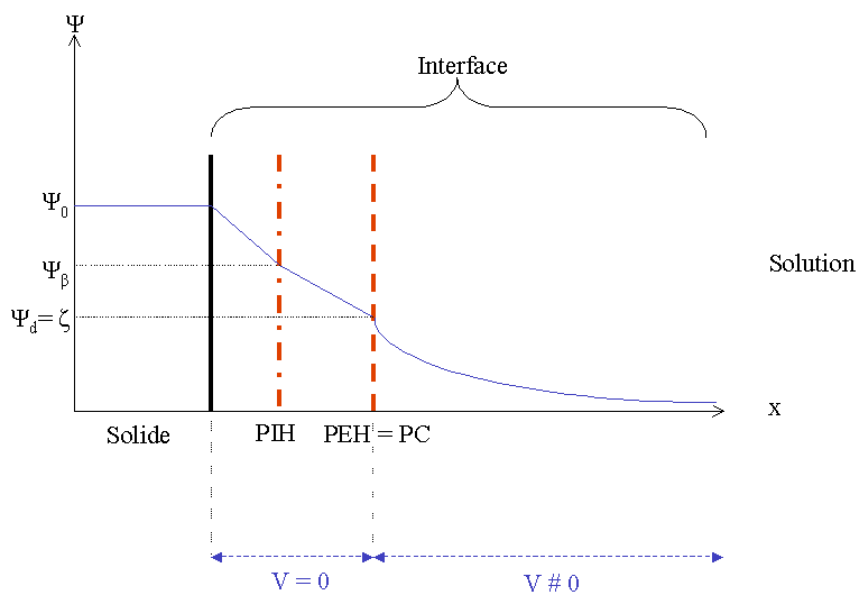


Figure II.8 : Schéma de l'interface solide-liquide. Le plan de cisaillement (PC) et le plan externe d'Helmholtz (PEH) sont confondus : $\Psi_d = \zeta$. Où ζ est le potentiel zêta (V), Ψ_d (V) le potentiel au PEH, PIH le Plan Interne d'Helmholtz, Ψ_β (V) le potentiel au PIH, Ψ_0 (V) le potentiel de surface et V (m.s^{-1}) la vitesse relative du liquide par rapport à la surface du solide [51].

D'un point de vue expérimental, il existe plusieurs façons de déterminer le potentiel zêta (ζ). Les méthodes les plus courantes sont les **techniques électrocinétiques** qui provoquent le **déplacement tangentiel** relatif d'une phase solide par rapport à une phase liquide. Il en existe quatre types [45,53] :

- la **zétamétrie ou l'électrophorèse**. Les particules d'une suspension diluée sont mises en mouvement sous l'effet d'un champ électrique. La mesure de leur vitesse et de leur direction permet de calculer le potentiel zêta qui leur est associé (chapitre III.3).

- le **potentiel d'écoulement**. Un fluide circule au travers d'un lit de particules (appelé bouchon poreux) ou d'un capillaire en appliquant une différence de pression entre l'entrée et la sortie du système. Ce déplacement crée un potentiel proportionnel au potentiel zêta.
- l'**électro-osmose**. Le liquide est mis en mouvement au travers d'un bouchon poreux en réponse à l'application d'un champ électrique. La mesure de la vitesse du fluide permet de remonter au potentiel zêta.
- le **potentiel de sédimentation**. Les particules se déplacent par gravité dans une colonne de liquide. Ce déplacement provoque la perte, en amont de la particule, d'une partie des charges présentes dans la couche diffuse qui est compensée par une accumulation d'ions, en aval de celle-ci. La mesure de la différence de potentiel, à deux hauteurs différentes dans la colonne où sédimentent les particules, conduit au potentiel zêta.

L'électrophorèse et le potentiel d'écoulement restent les techniques les plus couramment utilisées.

Lorsque le plan de cisaillement et le potentiel zêta sont confondus, la charge présente dans la couche diffuse (σ_d), donnée par la relation (E II.38) du paragraphe II.2.2.d, devient :

$$(E II.39) \quad \sigma_d = \frac{2\kappa kT \varepsilon_0 \varepsilon_r}{ze} \sinh\left(\frac{ze\zeta}{2kT}\right)$$

Revil et Glover [152] réarrangent cette expression en explicitant la dépendance de la densité de charge dans la couche diffuse à la température et au pH de la solution :

$$(E II.40) \quad \sigma_d = \sqrt{8\varepsilon_0 \varepsilon_r kT N_A 10^3 (C_f + 10^{-pH} + 10^{pH-pK_e})} \sinh\left(-\frac{e\zeta}{2kT}\right) \quad (C.m^{-2})$$

où ε_0 représente la permittivité du vide, ε_r la permittivité relative du liquide, k la constante de Boltzmann, T la température, C_f la concentration en sel de fond, K_e le produit ionique de l'eau, e la charge élémentaire et ζ le potentiel zêta.

Toujours dans le cas des solutions à faible force ionique (inférieur à 10^{-2} M) et en l'absence d'adsorption spécifique, il est possible de négliger la présence de charge au niveau

du plan interne d'Helmholtz (PIH) [45]. Cette hypothèse impose l'égalité entre le potentiel zêta (ζ) et le potentiel de surface (Ψ_0) : $\zeta = \Psi_0$ et se traduit par l'égalité, en valeur absolue, entre charge de surface du matériau (σ_0) et la charge dans l'interface (σ_d). Cette égalité revient à se placer dans les conditions du modèle de Gouy et Chapman (paragraphe II.2.b).

$$\sigma_0 = B([M-OH_2^+] - [M-O^-]) = -\sigma_d = -\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_r kT N_A 10^3 (C_f + 10^{-pH} + 10^{pH-pK_e})} \sinh\left(-\frac{e\zeta}{2kT}\right) \quad (\text{E II.41})$$

(C.m⁻²)

où $[M-OH_2^+]$ et $[M-O^-]$ représentent respectivement la concentration (mol.L⁻¹) en sites positifs ($M-OH_2^+$) et négatifs ($M-O^-$) à la surface du solide et B une constante permettant le passage de mol.L⁻¹ à C.m⁻² : $B = \frac{F}{C_s A_{SP}}$ où F est la constante de Faraday, C_s la concentration en solide (g.L⁻¹) et A_{SP} la surface spécifique du solide (m².g⁻¹).

N.B : l'expression en mol.L⁻¹ de la charge de surface vient de la façon dont elle est obtenue. En effet, la charge de surface σ_0 est déterminée par titrage acide-base où il s'agit de mesurer la concentration en protons adsorbée par un solide en suspension. Cette technique est détaillée dans le chapitre III.2.7.

Le pH pour lequel le potentiel zêta est nul (pas de déplacement des particules sous l'effet du champ électrique) est appelé le point isoélectrique (PIE). A partir de l'instant où les hypothèses conduisant à la relation (E II.41) sont applicables, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de charge au plan interne d'Helmholtz et que le plan de cisaillement est confondu avec ce dernier, lorsque la charge de surface (σ_0) est nulle, la charge dans l'interface doit l'être également : $\sigma_0 = -\sigma_d$. Par conséquent, le point isoélectrique est égal au point de charge nulle : PIE = PZC.

Dans la suite de notre travail, nous utiliserons l'équation (E II.41) pour relier la charge de surface au potentiel zêta. Nous utiliserons également le fait que PIE = PZC en l'absence de charge au plan interne d'Helmholtz (PIH) et PIH = ζ .

II.3 Influence de la température sur le potentiel zêta (ζ) et le point isoélectrique (PIE) de solides

Il existe peu de données sur l'évolution du potentiel zêta en fonction de la température, surtout au-delà de 100°C. La raison principale est liée à la difficulté de trouver des matériaux, permettant de construire les appareils de mesures, qui soient inertes chimiquement, électriquement et qui résistent aux conditions de température et de pression [68,69].

II.3.1 Influence de la température sur le potentiel zêta à pH fixé

Reppert [65] rapporte l'ensemble des mesures de potentiel zêta effectué à des températures inférieures à 100°C et à pression ambiante. Il décrit également les premières expériences faites à 200°C et 70-80 bars par Alekhin et al. [66]. Les matériaux étudiés sont des roches (par exemple le granite) et des minéraux (par exemple le quartz). Le but des géologues est de comprendre les variations de champ électrique et magnétique autour de régions qui risquent de subir ou qui ont subi un tremblement de terre. Ces variations sont attribuées aux phénomènes électrocinétiques provoqués par le mouvement relatif de l'eau souterraine par rapport aux roches et permettraient de prédire les tremblements de terre. Le marqueur de cette activité électromagnétique est le potentiel zêta [67,71]. La technique qui permet de reproduire le plus fidèlement les conditions géologiques du sous-sol est le potentiel d'écoulement. Les avantages de cette dernière est qu'elle permet de travailler avec des échantillons massifs et est facilement mise en œuvre pour des températures inférieures à 100°C.

Les échantillons sont mis en contact avec une solution de composition donnée pendant plusieurs heures. Une fois que l'équilibre est jugé atteint, un cycle en température est effectué. Le pH est imposé par le système et non par l'opérateur. Dans ce type d'expérimentation, il est fréquent d'observer des phénomènes d'hystérèse, c'est-à-dire que le potentiel zêta est différent pour deux cycles identiques. Ceci est dû à la dissolution et la précipitation des éléments constitutifs du matériau qui modifient son état de surface. Sur l'ensemble des données bibliographiques rapportées par Reppert [65] aucune tendance générale n'a pu être dégagée. Selon les systèmes, l'augmentation de la température n'a pas d'influence sur le potentiel zêta (ζ) ou au contraire provoque une diminution de ζ .

Afin de pouvoir trancher, Reppert [65,68,69] utilise le potentiel d'écoulement, entre 23 et 200°C, pour obtenir le potentiel zêta de roches (le grès de Fontainebleau, de Berea et le granite de Westerly). Les conditions expérimentales sont précisées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Conditions expérimentales des travaux de Reppert [65].

Matériau	pH initial ^(d)	pH final	Conditions initiales
Grès de Fontainebleau ^(a)	8,1	5,5	Eau déminéralisée + 10 ⁻³ M KCl
Grès de Berea ^(b)	8,3	6,0	Eau déminéralisée
Granite de Westerly ^(c)	Non précisé	Non précisé	Eau déminéralisée + 10 ⁻³ M KCl

(a) Composée à 99 % de quartz.

(b) Composés principaux : 53 % de quartz, 3 % de feldspath, 11 % d'argile.

(c) Composés principaux : 29 % de quartz, 38 % de plagioclase, 26 % de feldspath.

(d) Le pH initial n'est pas imposé.

Les temps d'équilibre à chaque palier de température correspondent à plusieurs centaines d'heures afin de reproduire au mieux les conditions naturelles. Le pH est mesuré avant et après essai et est imposé par le système solide-liquide. La Figure II.9 montre que le potentiel zêta des trois systèmes étudiés évolue différemment lorsque la température augmente : il diminue lorsque la température augmente pour les grès de Fontainebleau et de Berea. Il est pratiquement constant pour le granite de Westerly.

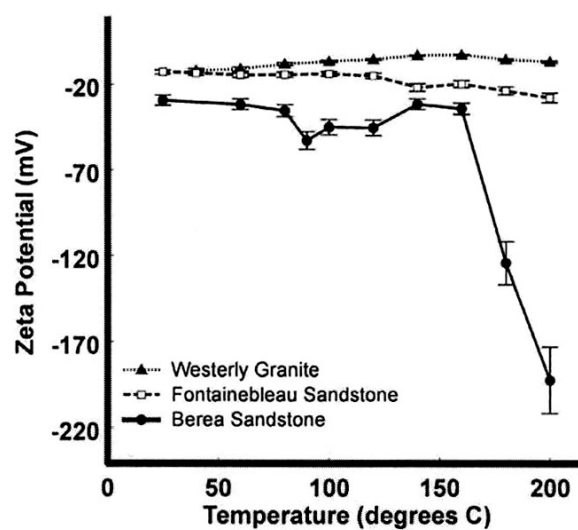


Figure II.9 : Influence de la température sur le potentiel zêta de grès de Fontainebleau et de Berea et du granite de Westerly [65]. La température est exprimée en °C.

Tosha et al [70] reprennent dans les grandes lignes le principe du montage précédent de Reppert. Ils étudient une plage de température comprise entre 25 et 200°C afin de déterminer le potentiel zêta d'un granite Inada. L'échantillon est mis en équilibre avec une solution contenant du KCl à un pH supérieur à 6,5 à 25°C. Les auteurs observent une diminution du potentiel zêta lorsque la température augmente (Figure II.10). Plus la concentration en sel est faible et plus cette tendance est marquée.

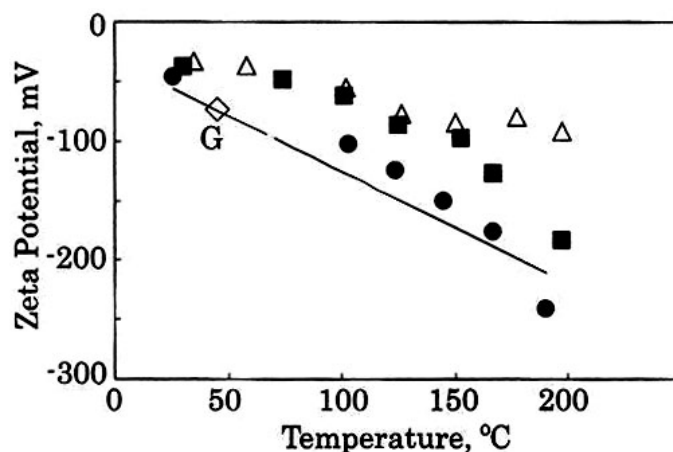


Figure II.10 : Influence de la température sur le potentiel zêta d'un granite d'Inada en présence d'une solution KCl à 10^{-3} mol.kg⁻¹ (cercles), 10^{-2} mol.kg⁻¹ (carrés) et 10^{-1} mol.kg⁻¹ (triangles). Le point G correspond au potentiel zêta du même matériau obtenu à 45°C par Ischido et Mizutani [71].

L'étude de l'évolution du potentiel zêta en fonction de la température par électrophorèse d'une suspension de charbon contenant des polymères (par exemple le polyméthacrylate) par Saeki et al. [72] montre que ce dernier diminue entre 25 et 175°C. Cette évolution va dans le même sens que les observations faites sur les systèmes géologiques. Aucune indication n'est donnée sur la manière dont le pH de la suspension est contrôlé.

Résumé

L'ensemble des résultats met en évidence une modification du potentiel zêta lorsque la température varie. La tendance la plus fréquente est une **diminution du potentiel zêta lorsque la température augmente**. Les observations faites sur les systèmes géologiques sont

difficilement transposables à l'ensemble des matériaux pour deux raisons. La première raison est que les temps d'équilibre entre le solide et le liquide sont très longs (plusieurs dizaines d'heures), par conséquent, il est probable que le solide subit des transformations affectant son état de surface et donc le potentiel zêta. Par exemple, ces transformations peuvent être liées à une dissolution de certains composants et à une précipitation sous une autre forme à sa surface. La deuxième raison est que le pH du milieu n'est pas contrôlé par l'opérateur mais par le système lui-même. Cette situation est représentative des systèmes géologiques mais ne correspond pas à la plupart des situations industrielles où il doit être contrôlé afin de limiter les phénomènes de corrosion.

II.3.2 Influence de la température et du pH sur le potentiel zêta de solides

Jayaweera et al. [73,74] utilisent également la technique du potentiel d'écoulement pour déterminer le potentiel zêta d'oxydes en température. A chaque palier de température (entre 25 et 235°C), ils mesurent l'évolution de ζ en fonction du pH. Cette démarche leur permet d'obtenir le point isoélectrique du solide. A 25°C, le pH est mesuré avec une électrode de pH classique. Par contre, à 235°C, il est mesuré in-situ grâce à une électrode en zircone dopée à l'yttrium [75]. Le fonctionnement de cette électrode est décrit en Annexe 16. La Figure II.11 donne un exemple des mesures réalisées à 23 et 235°C sur TiO_2 .

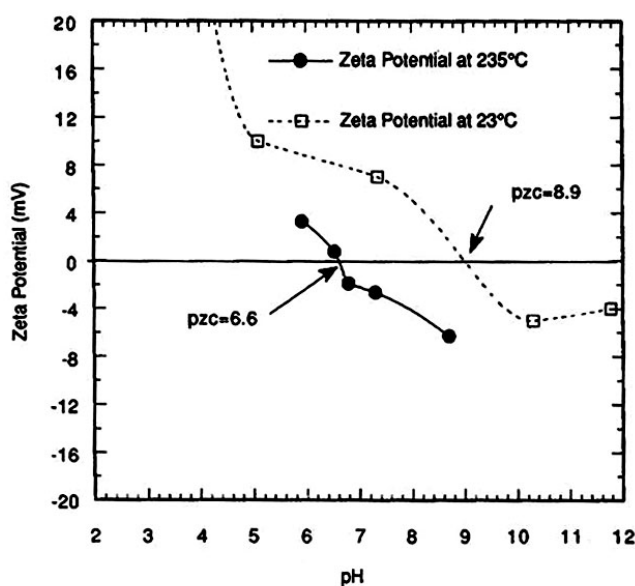


Figure II.11 : Influence de la température et du pH sur le potentiel zêta de TiO_2 : à 25°C (carrés) et 235°C (cercles) [73,74].

Dans ce cas, le PIE diminue de 2,3 unités pH entre 23 et 235°C. Le Tableau II.3 résume l'ensemble des points isoélectriques obtenus à ces deux températures pour des oxydes qui sont considérés comme représentatifs de produits de corrosion.

Tableau II.3 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des points isoélectriques d'oxydes obtenus à 23 et 235°C par Jayaweera et al [73,74].

Oxyde	PIE à 23°C	PIE à 235°C
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5,2	-
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (après frittage)	3,7	3,4
Fe_3O_4	6,5 ^(a)	6,1
ZrO_2	7,4 (6,7 ^(a))	7,2
TiO_2	8,9 (6,7 ^(a))	6,6
Cr_2O_3	7,0 ^(a)	6,6
Ta_2O_5	4,6	6,3
Nb_2O_5	4,4	5,6 ^(b)
WO_3	4,9, (0,5 ^(a))	6,0 ^(b)
PdO	< 2	5,1 ^(b)

(a) Donnée issue de la littérature [76]. (b) Valeur obtenue par extrapolation.

Selon les solides, l'effet de la température sur le PIE est plus ou moins marquée. Le PIE de Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , WO_3 et PdO augmente entre 23 et 235°C, par contre celui de TiO_2 et Cr_2O_3 diminue. L'effet de la température est peu marqué sur les oxydes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fritté), Fe_3O_4 et ZrO_2 .

Zhou et al. [77] utilisent l'électrophorèse pour obtenir le potentiel zêta de ZrO_2 , en fonction du pH jusqu'à 200°C. Le suivi des particules se fait par l'intermédiaire d'un microscope optique et d'une caméra. Leur vitesse est calculée en mesurant le temps mis par les particules, soumises à un champ électrique, pour traverser la cellule. Le point isoélectrique de ZrO_2 diminue de 25 à 200°C (Tableau II.4).

Tableau II.4 : Point isoélectrique de ZrO_2 entre 25 et 200°C [77].

ZrO_2	25°C	120°C	200°C
PIE	6,05	5,00	4,67
pK_e	13,99	11,98	11,29
$\frac{1}{2} \text{pK}_e^{(a)}$	6,99	5,99	5,64
$\frac{1}{2} \text{pK}_e - \text{PIE}$	0,94	0,99	0,97

(a) $\frac{1}{2} \text{pK}_e$ correspond au pH du point de neutralité de l'eau.

Les auteurs constatent que la différence entre $\frac{1}{2} \text{pK}_e$ (pH de neutralité de l'eau) et le PIE de ZrO_2 est constante quelle que soit la température Figure II.12.

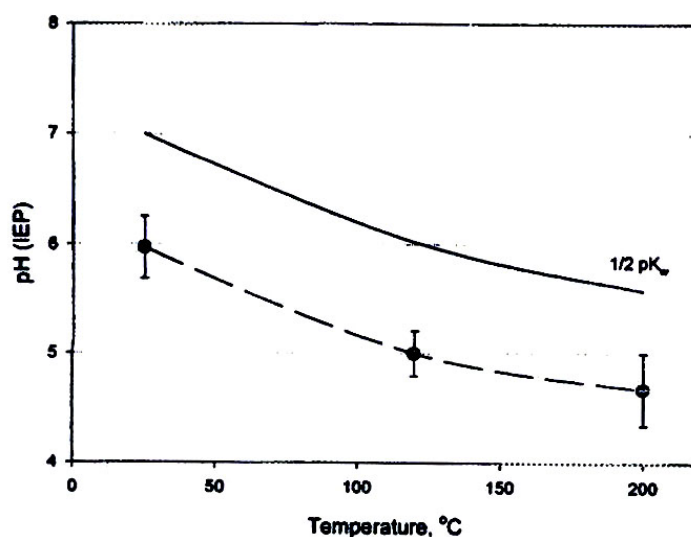


Figure II.12 : Influence de la température sur le point isoélectrique de ZrO_2 [77]. $\frac{1}{2} \text{pK}_e$ représente le pH de neutralité de l'eau.

Cette évolution du PIE a également été observée par électrophorèse sur le rutile (TiO_2) entre 25 et 200°C par Fedkin et al. [78].

Résumé

Le point isoélectrique des oxydes diminue lorsque la température augmente. Cette diminution n'est pas identique suivant les oxydes. Pour certains, elle est parallèle à la

variation du pH de neutralité de l'eau ($\frac{1}{2} \text{pK}_e$) en température. Pour d'autres, la différence $|1/2\text{pK}_e - \text{PIE}|$ diminue lorsque la température augmente.

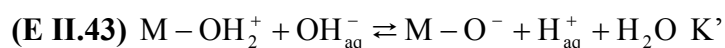
II.4 Influence de la température sur le point de charge nulle (PZC) de solides

La mesure du point de charge nulle en fonction de la température n'est pas évidente à réaliser. La raison première est de pouvoir mesurer le pH en température [79]. La technique la plus couramment employée pour déterminer le PZC est le titrage acide-base.

Schoonen [80] rapporte les mesures de point de charge nulle en fonction de la température faites entre 1968 et 1994. Les températures de travail ne dépassent jamais 95°C. Les phases étudiées sont la magnétite (Fe_3O_4) [81,82], la goethite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [83], le rutile (TiO_2) [84,83], l'hydroxyde de nickel (II) ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) [85], l'hydroxyde de cobalt ($\text{Co}(\text{OH})_2$) [85], l'oxyde de nickel (NiO) [85] et l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) [85]. L'ensemble des données converge vers une diminution du PZC lorsque la température augmente. En s'appuyant sur ces résultats, Schoonen montre, en utilisant un modèle 2-pK, que l'évolution du point de charge nulle en température peut être décrite par l'équation suivante :

$$(E \text{ II.42}) \Delta G_T = \Delta G_{298} - \Delta S_{298}(T-298) + \Delta C_p \left(T-298 - T \ln \frac{T}{298} \right)$$

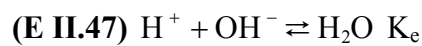
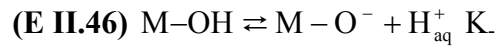
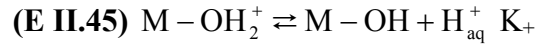
où ΔG_T représente la variation d'énergie libre de la réaction isocoulombique (E II.43) à la température T et la pression P_{sat} , ΔG_{298} la variation d'énergie libre de la réaction à 298 K, ΔS_{298} la variation d'entropie de la réaction à 298 K et ΔC_p la variation de la capacité calorifique au cours de la réaction. Cette dernière est considérée constante sur toute la gamme de température étudiée. L'équilibre chimique pris en compte est le suivant :



$$(E \text{ II.44}) \text{ avec, } \text{pK}' = \text{pK}_+ + \text{pK}_- - \text{pK}_e = 2\text{PZC} - \text{pK}_e$$

La réaction (E II.43) est dite isocoulombique car le nombre de charges est identique entre les réactifs et les produits. Cette écriture permet d'annuler les changements en

température des capacités calorifiques partielles des espèces chargées lorsque la permittivité du liquide varie. L'équilibre (E II.43) résulte de la combinaison des réactions ci-dessous.



où M représente un atome métallique, K_+ , K_- et K' les constantes d'équilibre et K_e la constante de dissociation de l'eau, « aq » précise que l'espèce est en solution. Schoonen prévoit que le PZC doit diminuer lorsque la température augmente jusqu'à 200°C. Par contre, cette tendance devrait être inversée après 200°C et jusqu'à 350°C. L'auteur insiste sur le fait que le manque de données au-delà de 95°C introduit une incertitude sur ses calculs supérieure à 0,5 unité pH à partir de 150°C.

Deshon et Frattini [86] rapportent une série de mesures du PZC effectuées jusqu'à 290°C par titrage acide-base [87,88]. Le pH est mesuré au moyen d'une électrode à hydrogène [87]. Les oxydes étudiés sont la magnétite (Fe_3O_4), le rutile (TiO_2) et la zircone (ZrO_2). Pour ces trois systèmes, le point de charge nulle diminue de 25 à 290°C (Figure II.13).

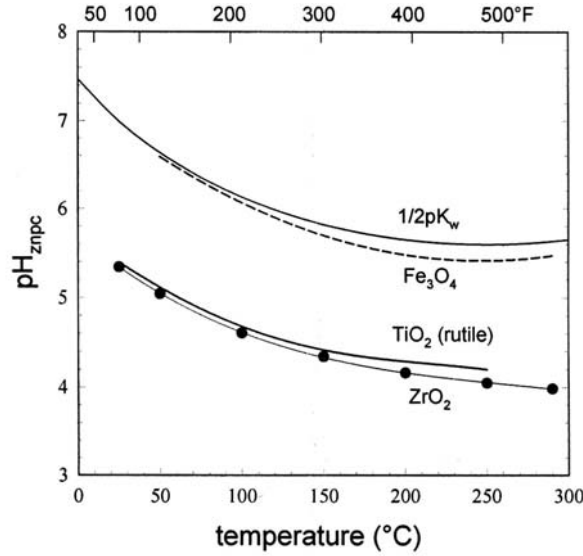


Figure II.13 : Influence de la température sur le point de charge nulle de la magnétite (Fe_3O_4), le rutile (TiO_2) et la zircone (ZrO_2) [86,87,88]. Le sel de fond utilisé est le NaF_3CSO_3 avec la magnétite, et NaCl avec le rutile et la zircone. Cette évolution est comparée à la variation du pH de neutralité de l'eau ($\frac{1}{2} \text{pK}_e$). pH_{ZNPC} correspond au point de charge nulle.

Cette diminution est similaire à l'évolution du pH de neutralité de l'eau ($\frac{1}{2} \text{pK}_e$) et la différence $|\frac{1}{2}\text{pK}_e - \text{pH}_{\text{PZC}}|$ reste constante lorsque la température augmente. Au-delà de 200°C , la diminution du point de charge nulle semble moins marquée. Ceci crédite la prévision faite précédemment par Shoonen [80]. Pour rendre compte de la dépendance en température du PZC du rutile et de la magnétite, Machesky et al. [87] ainsi que Wesolowski et al. [88] utilisent un modèle 1-pK monosite. L'expression littérale de cette dépendance est donnée ci-dessous.

$$(E \text{ II.48}) \text{ PZC} = -\frac{\Delta H_{298}^0 - 298\Delta C_p}{2,303RT} + \frac{\Delta S_{298}^0 - \Delta C_p(1 + \ln 298)}{2,303R} + \frac{\Delta C_p \ln T}{2,303R}$$

où ΔH_{298}^0 représente le changement d'enthalpie de la réaction à 298 K, ΔS_{298}^0 le changement d'entropie de la réaction à 298 K, ΔC_p la variation de la capacité calorifique. Cette dernière est considérée constante à toute température. T est la température de l'étude. Le Tableau II.5 regroupe les valeurs de ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 et ΔC_p obtenues après ajustement des données

expérimentales selon l'équation (E II.48) entre 25 et 290°C. Les données concernant la magnétite sont détaillées dans le chapitre V afin de pouvoir faire un parallèle avec nos résultats.

Tableau II.5 : Valeurs de la variation d'enthalpie ΔH_{298}^0 , de la variation d'entropie ΔS_{298}^0 à 298 K et de la variation de la capacité calorifique ΔC_p pour la protonation de la rutile [87,88]. Le modèle utilisé est du type 1-pK monosite.

	ΔH_{298}^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{298}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔC_p (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Rutile	-23,2 ± 1,1	25,5 ± 3,4	79,6 ± 11,6

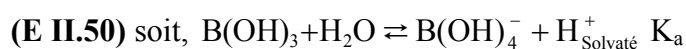
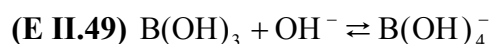
Résumé

Le point de charge nulle diminue lorsque la température augmente et cette variation peut être modélisée en utilisant les modèles de type 2-pK monosite, 1-pK monosite ou 1-pK multisites Cette diminution du PZC semble être corrélée à la variation en température du pK_e de l'eau.

II.5 Influence des borates sur le point isoélectrique et le point de charge nulle des solides

II.5.1 Généralités sur les borates

L'**acide borique** B(OH)₃ est un **acide faible** au sens de Bronsted et Lowery [49]. La réaction acide-base peut s'écrire de deux façons équivalentes :



où K_a représente la constante d'acidité et l'espèce $B(OH)_4^-$ un ion borate. A dilution infinie, le pK_a de la réaction (E II.50) est de 9,2 à 25°C [89]. K_a varie en fonction de la température et de la concentration en sel de fond [89]. Lorsque la concentration en acide borique est inférieure à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, les espèces $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$ sont majoritaires (Figure II.14).

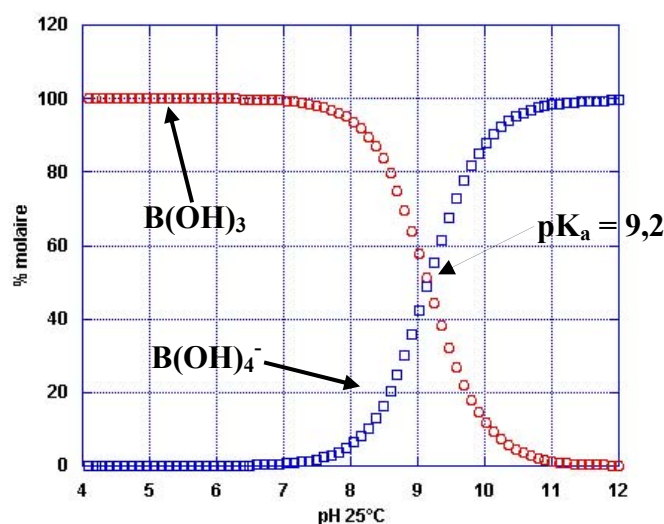


Figure II.14 : Diagramme de spéciation du bore à 25°C en milieu dilué. Le calcul de spéciation est effectué au moyen du logiciel JCHESS [132,133].

Pour des concentrations supérieures à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, des polyborates sont susceptibles de se former [89,90]. Peretyazhko et al. [89] rapportent une partie des travaux de Valyashko et Vlasova [91] qui proposent l'existence des espèces du bore précisées dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 : Domaine d'existence des différentes espèces borates en solution pour des concentrations en acide borique supérieures à 0,05 mol.L⁻¹ [89,91].

Espèce du bore	Domaine de pH
$B(OH)_3$	1-4
$B_5O_6(OH)_4^-$	5-6
$B_3O_3(OH)_4^-$	7-8
$B_4O_5(OH)_4^{2-}$	8-9
$B_3O_3(OH)_5^{2-}$	9,5-11
$B(OH)_4^-$	11-13

Dans la suite de notre travail, la présence des polyborates sera négligée.

II.5.2 Enrichissement isotopique en ¹⁰B à la surface de solides

Le bore possède deux isotopes stables, le ¹⁰B et le ¹¹B, et leur abondance relative est respectivement de 20 % et 80 %. Généralement, l'hypothèse est faite que la surface des solides conserve la même affinité pour les différents isotopes d'un élément [92,93,94]. Lemarchand et al [95] démontrent que cette hypothèse est erronée dans le cas des acides humiques, de la goethite, d'oxydes de manganèse [96] et de certaines résines [97]. Pour ces solides, l'isotope 10 du bore est adsorbé préférentiellement par la surface au détriment de l'isotope 11 pour des pH inférieurs à 10. Ces résultats permettent de donner une explication à l'enrichissement isotopique en ¹⁰B ou ¹¹B rencontré dans certains systèmes géologiques [95].

Cette répartition isotopique à la surface des solides est intéressante car l'acide borique sert à réguler la réaction nucléaire en chaîne par capture des neutrons. Or, seul l'isotope 10 du bore intervient dans ce phénomène. Une répartition isotopique différente à la surface des crayons combustibles et dans le fluide primaire pourrait avoir des conséquences non négligeables sur la répartition du flux neutronique.

II.5.3 Sorption des espèces borates à la surface de solides

Les études de sorption permettent de déterminer la quantité d'une espèce chimique adsorbée à la surface d'un matériau en fonction du pH. Le profil de la courbe de sorption des borates est en forme de « cloche » [100] et présente un maximum pour des valeurs de pH proches du pK_a du couple $B(OH)_3 / B(OH)_4^-$, c'est-à-dire autour de 9, et s'étend de deux unités pH de part et d'autre. Jusqu'à ce pH, la sorption des borates augmente avec le pH et la force ionique [98,99,100,101]. Keren et Sparks [101] attribuent l'effet du pH au fait que plus il augmente et plus la concentration en ions borate est importante. Or ces derniers ont une affinité plus grande pour la surface. Quant à l'effet de la force ionique, Keren et O'Connor [98] émettent l'hypothèse que les ions borate peuvent accéder plus facilement à la surface des solides chargés négativement, lorsque la concentration en sel augmente, car la portée du champ électrique associé à la charge de surface est plus faible.

Deshon et Frattini [102] regardent l'influence de la température (25-350°C) sur la sorption des borates à la surface de la magnétite (Fe_3O_4), de la zirconie (ZrO_2), de la ferrite de nickel ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) et de l'oxyde de nickel (NiO). La valeur du pH est de 7,0 à 300°C. Dans les conditions de l'expérience, x est égal à 0,7 et 0,9. Les auteurs mesurent la concentration en borates en solution par spectroscopie Raman. Dans une solution à 2000 ppm de bore, l'adsorption des borates à la surface des oxydes augmente suivant la séquence : $NiO < ZrO_2 < NiFe_2O_4 < Fe_3O_4$. Par contre, lorsque la **température augmente**, l'**adsorption diminue** sauf pour la **zirconie** où elle augmente. Deshon et Frattini émettent un doute sur ce dernier résultat du fait des difficultés expérimentales rencontrées au cours des mesures et précisent que cette tendance doit être confirmée. (Figure II.15).

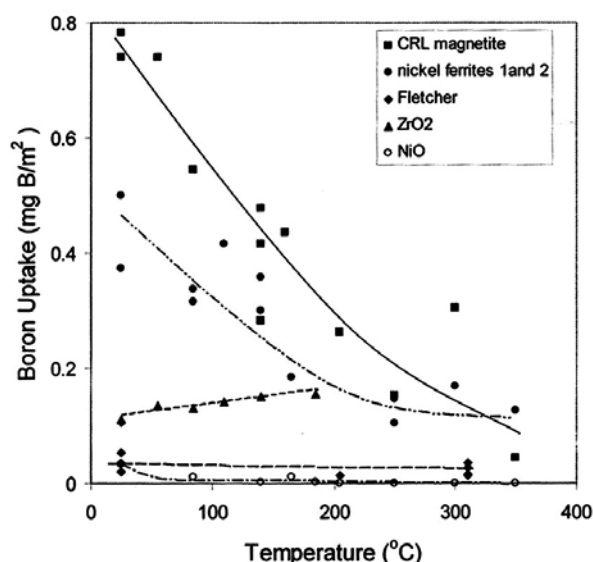


Figure II.15 : Evolution de l'adsorption des espèces borates à la surface de différents oxydes d'intérêt nucléaire entre 25 et 350°C [102]. Le pH est de 7,0 à 300°C. Les carrés pleins représentent la magnétite, les cercles pleins deux ferrites de nickel de stœchiométries différentes, les triangles pleins la zircone et les cercles vides l'oxyde de nickel. Les losanges pleins représentent les données de Fletcher [103] sur la magnétite et des oxydes mixtes à base de fer, nickel, cobalt, chrome et manganèse pour un pH à 25°C de 6.

Fletcher [103] montre que l'**adsorption des borates** sur la magnétite et des oxydes mixtes à base de fer, nickel, cobalt, chrome et manganèse est **réversible** et rapide aussi bien à 25 qu'à 310°C : en quelques heures la surface répond à un changement de concentration en acide borique dans le liquide.

II.5.4 Influence des espèces borates sur le point isoélectrique (PIE) de solides

En présence d'acide borique, le point isoélectrique de la pseudoboehmite [104] et des argiles [105] diminue. Cet effet est également observé sur des hydroxydes d'aluminium [108]. La diminution est d'autant plus marquée que la concentration en acide borique en solution est importante [105] (Figure II.16). Cette évolution est le signe d'une **adsorption spécifique** des borates à la surface des matériaux [45], c'est-à-dire qu'ils modifient les propriétés de surface du solide.

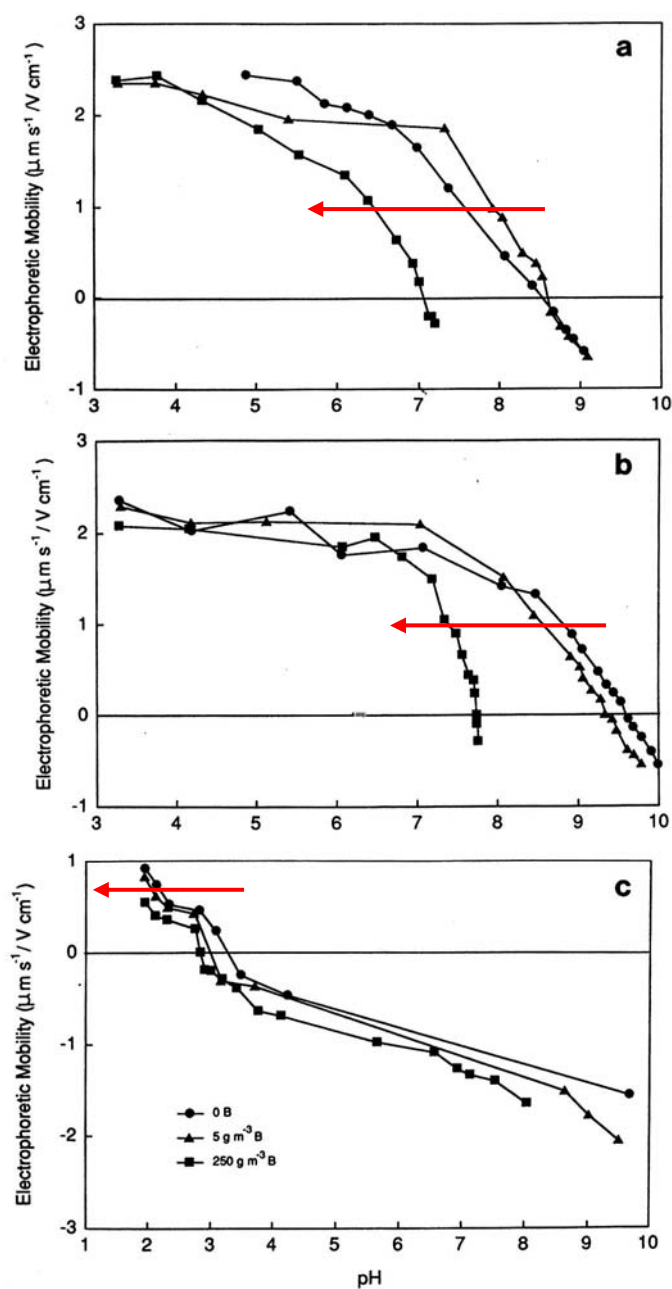


Figure II.16 : Influence des borates sur la mobilité électrophorétique à 25°C. Les cercles correspondent à 0 g.L^{-1} en élément bore, les triangles à $5.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ en élément bore et les carrés à $250.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ en élément bore. Le sel de fond est du NaCl à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. (a) goethite, (b) gibbsite et (c) kaolinite [100].

Blesa et al. [106] confirment ces tendances, aussi bien pour le PIE que pour le PZC, de la magnétite (Fe_3O_4) et de la zircone (ZrO_2) (Figure II.17).

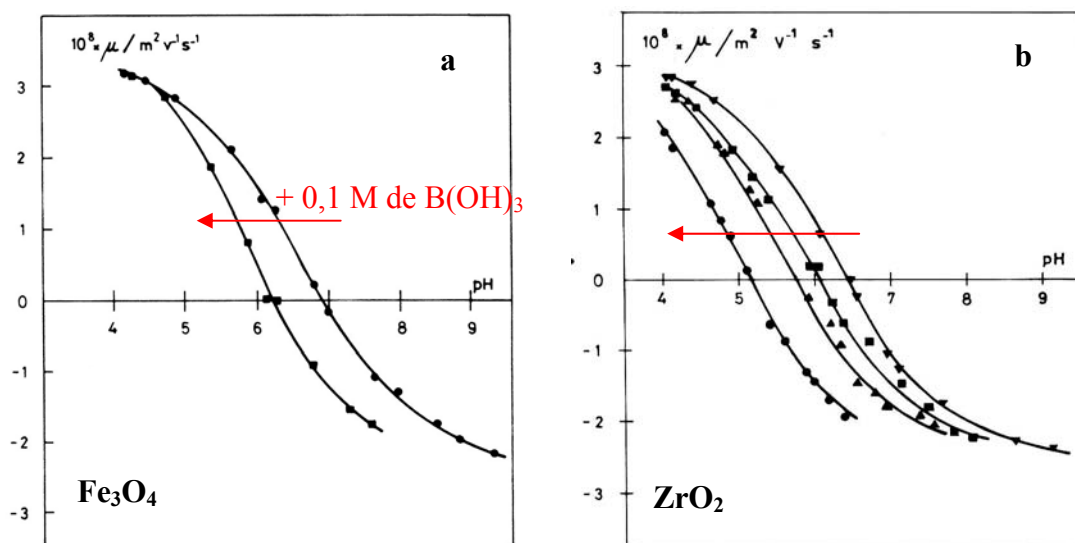


Figure II.17 : Influence des borates sur la mobilité électrophorétique, à 25°C, de : a) la magnétite (Fe_3O_4) dans un milieu contenant 10^{-3} M de KNO_3 : sans acide borique (carrés) et avec 0,1 M d'acide borique. b) la zircone (ZrO_2) dans un milieu contenant 10^{-3} M de KNO_3 et différentes concentrations d'acide borique : sans acide borique (triangles inversés), 10^{-3} M d'acide borique (carrés), 10^{-2} M d'acide borique (triangles) et 10^{-1} M d'acide borique (cercles) [106].

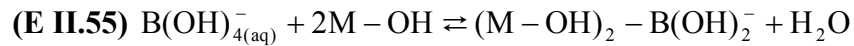
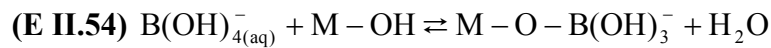
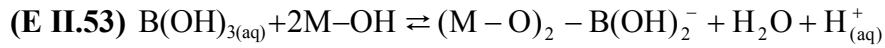
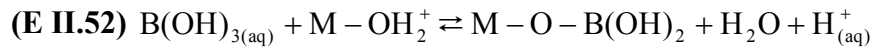
Pour expliquer ce comportement, les auteurs émettent l'hypothèse que les borates réagissent avec la surface des oxydes selon un mécanisme d'échange de ligand et forme un **complexe de sphère interne monodentate** (Figure II.6) suivant la réaction :



Par contre, entre 25 et 250°C, Deshon et Frattini [86] montrent que l'ajout d'acide borique n'a pas d'effet significatif sur le point de charge nulle de la zircone (ZrO_2). Cette constatation n'est pas cohérente avec les observations précédentes [106] mais les auteurs s'appuient sur les travaux de Blesa et al [106] pour interpréter ce résultat. La zircone utilisée dans leur étude possède un PZC beaucoup trop bas pour que la forme tétragonale des borates soit présente à la surface. Or, c'est cette forme qui est apparemment responsable de la diminution du PZC des oxydes.

II.5.5 Spéciation des borates à la surface de solides

Les études faites par spectroscopie infrarouge [107,108,109] et RMN du bore 11 [95] montrent que les borates sont présents sous forme trigonale et tétragonale à la surface de nombreux solides. Afin de corréliser ces résultats à la diminution du PIE et du PZC en présence d'acide borique, Su et Suarez [105] proposent plusieurs mécanismes conduisant à la formation de complexes de sphère interne (équilibres (E II.52) à (E II.55)).



La réaction (E II.52) se produit lorsque la valeur du pH est inférieure au point de charge nulle, c'est-à-dire que la surface du solide est chargée positivement. Le complexe formé est de type monodentate. Lorsque le pH augmente, le nombre de sites de surface neutres augmente et la réaction (E II.53) devient la plus probable. Elle aboutit à la formation de complexes de type bidentate. A partir du moment où le pH de la solution est supérieur au pK_a du couple $\text{B(OH)}_3 / \text{B(OH)}_4^-$, l'espèce B(OH)_4^- est majoritaire et les équilibres (E II.54) et (E II.55) sont favorisés.

Peak et al [109] discutent de la relation entre la symétrie moléculaire et les spectres infrarouges des espèces borates sorbées à la surface d'oxyhydroxyde de fer (HFO). Leurs travaux indiquent que les borates forment des complexes de sphère interne de symétrie trigonale et tétragonale. De plus, ils mettent en évidence que l'acide borique forme un complexe de sphère externe. Ces résultats permettent à Peak et al [109] de proposer un mécanisme d'adsorption des borates à la surface de HFO. Dans la première étape, il forme un

complexe de sphère externe et dans la deuxième, un complexe de sphère interne de forme trigonale et/ou tétragonale (Figure II.18).

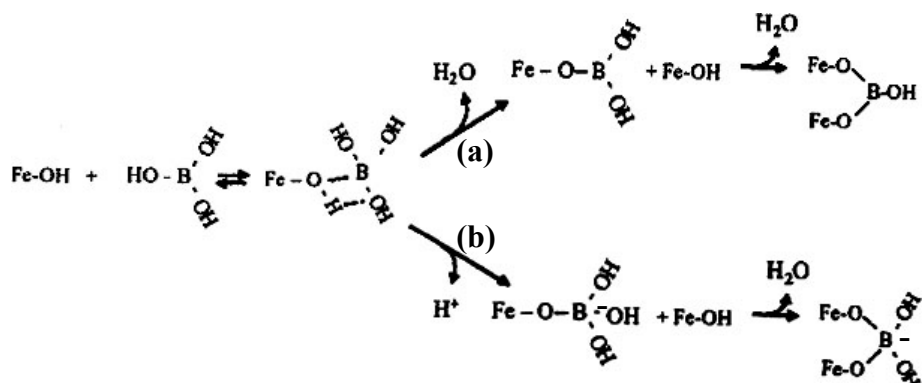


Figure II.18 : Mécanismes possibles d'adsorption des espèces à la surface d'oxyhydroxyde de fer. La réaction (a) ne provoque aucune modification de la charge de surface au contraire de la réaction (b) [109].

Seul le mécanisme (b) de la Figure II.18 induit une modification de la charge de surface car il implique la création d'une charge négative portée par le bore.

II.5.6 Résumé

La présence des espèces borates en solution diminue le point de charge nulle et le point isoélectrique des oxydes, des argiles et de nombreux autres solides. Cette diminution est d'autant plus marquée que leurs concentrations sont importantes. Ce phénomène est la signature d'une adsorption spécifique, réversible, à la surface des matériaux. Un faisceau de données expérimentales permet de penser que le complexe de sphère interne de symétrie tétragonale, formé à partir de l'acide borique, est le seul à pouvoir modifier la charge de surface du fait que le bore porte une charge négative. Des études récentes montrent que la surface de nombreux solides n'a pas la même réactivité vis-à-vis des deux isotopes du bore : le bore 10 et le bore 11. Pour des valeurs de pH inférieures à 9, il semble que la surface des solides ait une préférence pour le bore 10 ce qui expliquerait l'enrichissement isotopique en ^{10}B ou ^{11}B dans certains systèmes géologiques.

II.6 Influence des ions lithium et des autres ions alcalins sur le point isoélectrique et le point de charge nulle des solides

II.6.1 Généralités

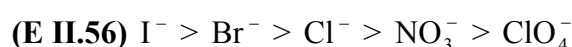
En 1888, Hofmeister [110] a observé qu'en fonction de la nature du cation et de l'anion composant le sel de fond, les protéines étaient plus ou moins facilement dénaturées. Cette différence de comportement en fonction de la nature du sel de fond a été observée sur la stabilité de nombreux systèmes [45] et notamment sur les particules colloïdales. Le Tableau II.7 illustre ce phénomène sur une suspension de sulfures métalliques : les ions lithium (Li^+) et sodium (Na^+) apparaissent comme les plus stabilisants alors que les ions potassium (K^+) et rubidium (Rb^+) sont les plus déstabilisants.

Tableau II.7 : Variation, pour une suspension de sulfures métalliques, de la concentration critique de coagulation (CCC)^(a) en fonction du cation alcalin [115].

Electrolyte	CCC (mM)
LiCl	750
NaCl	190
KCl	85
RbCl	80
CsCl	95

(a) Concentration à partir de laquelle les particules colloïdales coagulent.

Hofmeister fût le premier à classer les ions en fonction de leur capacité à dénaturer les protéines. Cette classification porte le nom de série d'Hofmeister ou série lyotropique et a été étendue à de nombreux systèmes. Dans le cas des systèmes colloïdaux, cette série est corrélée à l'aptitude des ions à se placer au plan de Stern (PIH). Pour les anions [45], cette aptitude est décroissante de I^- à ClO_4^- :



Et pour les cations [45], elle est décroissante de Cs^+ à Li^+ :

$$(E \text{ II.57}) \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$$

II.6.2 Caractéristiques de l'ion lithium

Bijsterbosch et Lyklema [111] rapportent une étude faite sur une électrode de mercure métallique, de potentiel négatif, plongée dans une solution contenant un sel alcalin à 0,1 M. Le but est de déterminer l'impact de la nature du cation alcalin sur la capacité de l'interface mercure-solution. Les résultats montrent qu'elle augmente de l'ion lithium (Li^+) à l'ion césium (Cs^+). Cette observation est à rapprocher de la plus ou moins grande capacité de l'ion à structurer le liquide à l'interface solide-liquide [112]. Dans ce cas l'ion lithium est le plus structurant.

Collings [113] rappelle que les ions de petite taille possédant une forte densité de charge (par exemple le lithium ou le sodium) sont fortement hydratés. Ils sont appelés kosmotropes. Les gros ions monovalents, de faible densité de charge (par exemple le chlorure ou le potassium), sont faiblement hydratés. Ils sont appelés chaotropes. Les ions kosmotropes ont la propriété d'orienter fortement le solvant alors qu'au contraire les ions chaotropes l'orientent très faiblement [114].

Les ions kosmotropes (tel que Li^+) accèdent difficilement au plan de Stern (ou PIH) car leur couche d'hydratation ne leur permet pas d'approcher suffisamment de la surface [115]. Ils n'écrantent donc pas efficacement la charge de surface des solides et le champ électrique associé à cette dernière s'étend plus loin en solution. L'effet des interactions électrostatiques sur la stabilité des systèmes colloïdaux est donc plus marqué. La différence entre les ions kosmotropes et chaotropes s'estompe lorsque la température augmente du fait de la diminution des propriétés de solvation de l'eau [111].

II.6.3 Influence de la température sur l'adsorption des ions alcalins

La capacité associée à la couche de Stern augmente lorsque la température augmente. Cette évolution a été observée sur le rutile (TiO_2) en présence d'ions sodium (Na^+) [87], la zirconie (ZrO_2) [86] et la magnétite (Fe_3O_4) [88]. Machesky et ses collaborateurs [87] pensent

que cette évolution est due au rapprochement de l'ion sodium vers la surface lorsque la température augmente, ce qui permet d'écranter plus efficacement les charges de surface. D'après leurs calculs, l'ion sodium est même susceptible de pénétrer partiellement la surface du solide. Ceci est possible car l'énergie d'hydratation des ions diminue lorsque la température augmente [87]. Les ions sodium et lithium étant tous deux kosmotropes, leur comportement doit être similaire. Cette similitude est confirmée par Deshon et Frattini [86] jusqu'à 250°C par titrages acide-base.

II.6.4 Effet de la température et de la pression sur l'adsorption des ions lithium

De 25 à 360°C, Deshon et Frattini [86] observent que l'adsorption de l'ion lithium, à la surface de la zircon (ZrO₂) chargée négativement, augmente lorsque la température augmente. Le pH est basique sur tout le domaine de température balayé. La Figure II.19 donne les évolutions de la molalité des ions dans le liquide.

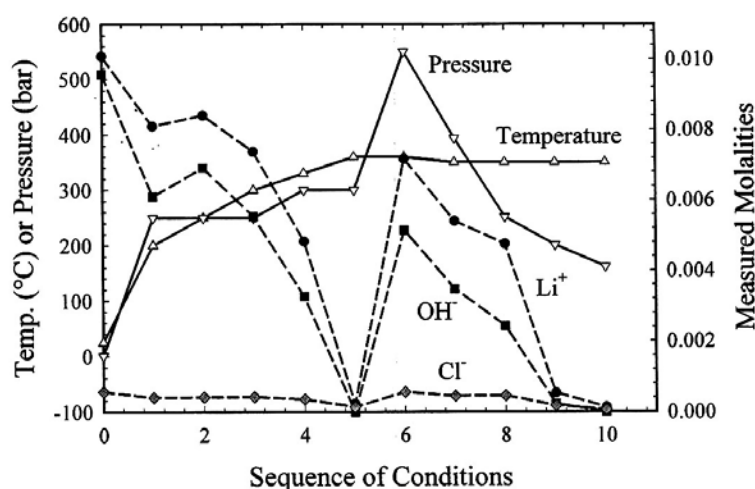


Figure II.19 : Influence de la température et de la pression sur l'adsorption des ions lithium (Li⁺) et hydroxyle (OH⁻) à la surface de la zircon (ZrO₂). L'axe des ordonnées de droite représente la molalité des ions dans la phase liquide. Les ions chlorure (Cl⁻) sont introduits volontairement par les auteurs afin de vérifier l'étanchéité de leur montage. Les concentrations en solution sont données en mol.kg⁻¹. La concentration initiale en lithium est de 2.10⁻³ mol.kg⁻¹ [86].

L'adsorption des ions hydroxyle (OH^-) augmente également avec la température. Ceci paraît contraire à l'intuition sachant que la surface de la zircone est chargée négativement. Il faut cependant rappeler que la surface est globalement et non totalement chargée négativement. Le nombre de site $\text{M}-\text{O}^-$ est donc majoritaire mais il existe aussi une fraction de sites chargés positivement ($\text{M}-\text{OH}^+$) [116] qui permettent aux ions hydroxyles de s'adsorber à la surface.

L'adsorption des ions Li^+ et OH^- dépend également de la pression du système : lorsque cette dernière augmente, à température fixée, l'adsorption diminue et lorsqu'elle diminue l'adsorption augmente de nouveau (Figure II.19). Selon les auteurs, le rôle de la pression est à rapprocher des modifications des propriétés de l'eau (la viscosité et la permittivité relative) avec cette dernière. En effet, la pression affecte la solvation des ions. Cet effet de la pression sur l'adsorption a également été mis en évidence par Kosmulski et Maczka [117] dans le cas de la goethite.

II.6.5 Résumé

L'ion lithium n'a pas d'effet sur la valeur du point de charge nulle des matériaux, c'est-à-dire que son adsorption ne modifie pas les propriétés de surface du solide et que le point isoélectrique est égale au point de charge nulle (**PIE = PZC**). Son adsorption à la surface de solides chargés négativement augmente lorsque la température augmente et la pression diminue ce qui permet un meilleur écrantage de la charge de surface par cet ion. Ce comportement de l'ion lithium est une conséquence de la diminution de son énergie d'hydratation lorsque la température augmente, qui permet à cet ion de pénétrer plus facilement l'interface solide-liquide.

II.7 Influence de la température et du mélange borate-ion lithium sur la surface des matériaux

Le mélange borate-ion lithium est caractéristique du conditionnement chimique du fluide primaire des réacteurs à eau sous pression. De 200 et 350°C, Deshon et Frattini [86] montrent que dans un tel mélange l'adsorption de l'ion lithium et des espèces borates à la

surface de la zircone (ZrO_2), chargée négativement (pH entre 8 et 9), augmente lorsque la température augmente ou que la pression diminue à température constante.

La surface de la zircone est la seule à montrer une plus grande affinité pour les borates lorsque la température augmente. En effet, dans le cas de la magnétite, de la ferrite de nickel et de l'oxyde de nickel, elle diminue [102].

II.8 Conclusions

Le point de charge nulle (PZC) et le point isoélectrique (PIE) des oxydes diminuent lorsque la température augmente. Ils diminuent également en présence de borates. L'ion lithium quant à lui n'a pas d'effet sur le PZC et le PIE. Les espèces borate forment des complexes de sphère interne à la surface des matériaux et possèdent une géométrie trigonale et tétragonale. Cette dernière forme implique que le borate sorbé porte une charge négative susceptible de modifier le PZC et le PIE. L'adsorption de cette espèce est réversible en température. Les mécanismes conduisant à son adsorption à la surface des matériaux ainsi que la structure des complexes formés demandent à être approfondis et étendus aux oxydes afin de donner des conclusions plus appliquées au cas du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression.

L'adsorption de l'ion lithium (Li^+) à la surface d'une zircone chargée négativement augmente lorsque la température augmente. La plus grande affinité des cations pour les surfaces chargées négativement semble être un caractère général [118] et peut donc être étendue à l'ensemble des cations présents dans le fluide primaire. Ceci suggère que la charge de surface des matériaux joue un rôle important dans les phénomènes de transport/dépôt de la matière colloïdale ainsi que sur la sorption/désorption des ions à haute température [88].

Le Tableau II.8 fait une synthèse des effets de la température, de la pression, de la présence de l'acide borique et des ions lithium sur la surface des solides.

Tableau II.8 : Tableau récapitulatif des effets de la température, de la pression, des borates et de l'ion lithium sur la réactivité de surface des solides.

Effet de la température sur le potentiel zêta	Le <u>potentiel zêta diminue</u> lorsque la <u>température augmente</u> (à confirmer sur des systèmes non géologiques).
Effet de la température sur le PIE et le PZC	Le <u>PIE et le PZC diminuent</u> lorsque la <u>température augmente</u> : évolution similaire à celle du pK_e de l'eau.
Effet des borates sur le PIE et le PZC	Le <u>PIE et le PZC diminuent</u> . Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en borate est grande. <u>Adsorption spécifique.</u>
Effet de l'ion lithium sur le PIE et le PZC	<u>Pas d'effet</u> significatif.
Effet de la température sur l'adsorption des ions lithium	<u>L'adsorption de l'ion lithium</u> à la surface des solides <u>augmente</u> lorsque la <u>température augmente</u> .
Effet de la pression sur l'adsorption de l'ion lithium	<u>L'adsorption de l'ion lithium</u> à la surface des solides <u>diminue</u> lorsque la <u>pression augmente</u> à température fixée.
Effet de la température sur l'adsorption des borates	<u>L'adsorption des borates</u> à la surface des solides diminue lorsque la <u>température augmente</u> <u>sauf pour la zircone (ZrO_2)</u> où elle augmente lorsque la température augmente.
Effet de la pression sur l'adsorption des borates	<u>L'adsorption des borates</u> à la surface des solides <u>diminue</u> lorsque la <u>pression augmente</u> à température fixée.

III Matériaux et méthodes

Comme il est difficile de travailler sur des particules directement issues du circuit primaire du fait de leur forte radioactivité (chapitre I), des oxydes représentatifs ont été étudiés, en choisissant des échantillons les plus purs possible.

Le choix des méthodes de mesure du potentiel zêta a été conditionné par la gamme de température à étudier (jusqu'à 320°C). Avec les appareils disponibles, le potentiel zêta n'a pu être déterminé qu'entre 5 et 70°C. Ces mesures ont été complétées jusqu'à 320°C par « titrage de masse » avec une zone de recoupement entre les deux méthodes comprise entre 5 et 70°C.

III.1 Matériaux étudiés

Afin de caractériser le comportement électrostatique des particules dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire, nous avons étudié trois matériaux représentatifs : une **ferrite de cobalt (CoFe_2O_4)**, une **ferrite de nickel (NiFe_2O_4)** et la **magnétite (Fe_3O_4)**, toutes trois stœchiométriques.

Dans un premier temps, la synthèse de ces solides a été effectuée par la méthode mise au point par Matijevic et al. [119,120,148]. L'avantage de celle-ci est qu'elle permet de contrôler la granulométrie, la forme et la composition des particules. L'inconvénient majeur est qu'elle ne permet pas d'obtenir de grandes quantités, typiquement quelques milligrammes à chaque synthèse. De plus, il a été montré que la magnétite obtenue n'est pas pure et contient de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [121]. Cette phase est le résultat de l'oxydation de la magnétite. Elle possède des paramètres de maille similaires à ceux de la magnétite et il est très difficile de la détecter par diffraction des rayons X [49].

Suite à ces résultats, il a été décidé d'acquérir des poudres commerciales. La ferrite de cobalt et la ferrite de nickel proviennent de chez *Nanostructured and Amorphous Materials*. La magnétite provient de chez *Alfa Aesar*. Toutes les poudres ont le degré de pureté le plus élevé proposé par le fabricant, à savoir supérieur à 98 % pour NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 et 99,997 % pour Fe_3O_4 . **Dans la suite de l'étude, nous travaillerons uniquement sur les poudres commerciales.**

III.2 Caractérisations

III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline des oxydes étudiés est de type spinelle inverse ($A^{II}B_2^{III}O_4$). Dans cette structure, les ions O^{2-} forment un réseau cubique faces centrées, les ions divalents occupent $\frac{1}{4}$ des sites octaédriques et les ions trivalents se partagent pour moitié dans les sites octaédriques ($\frac{1}{4}$ des sites) et pour moitié dans les sites tétraédriques ($\frac{1}{8}^{\text{ème}}$ des sites) [49]. La structure est dite spinelle inverse ou normale si les ions divalents occupent respectivement des sites octaédriques ou des sites tétraédriques du réseau cubique face centrée.

Les diffractogrammes ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre Rigaku Geigerflex possédant une anticathode en cobalt. La radiation utilisée correspond à la transition $K_{\alpha 1}$ du cobalt (1,78890 Å). Les bornes des acquisitions en 2θ sont 10 et 110° avec un temps de comptage de 10 s et un pas de 0,05°. L'identification des différentes phases a été faite par comparaison du diffractogramme obtenu avec les cartes JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*).

Le diffractogramme de la ferrite de cobalt montre la présence d'une deuxième phase attribuable à l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , qui a également une structure spinelle inverse (Figure III.1).

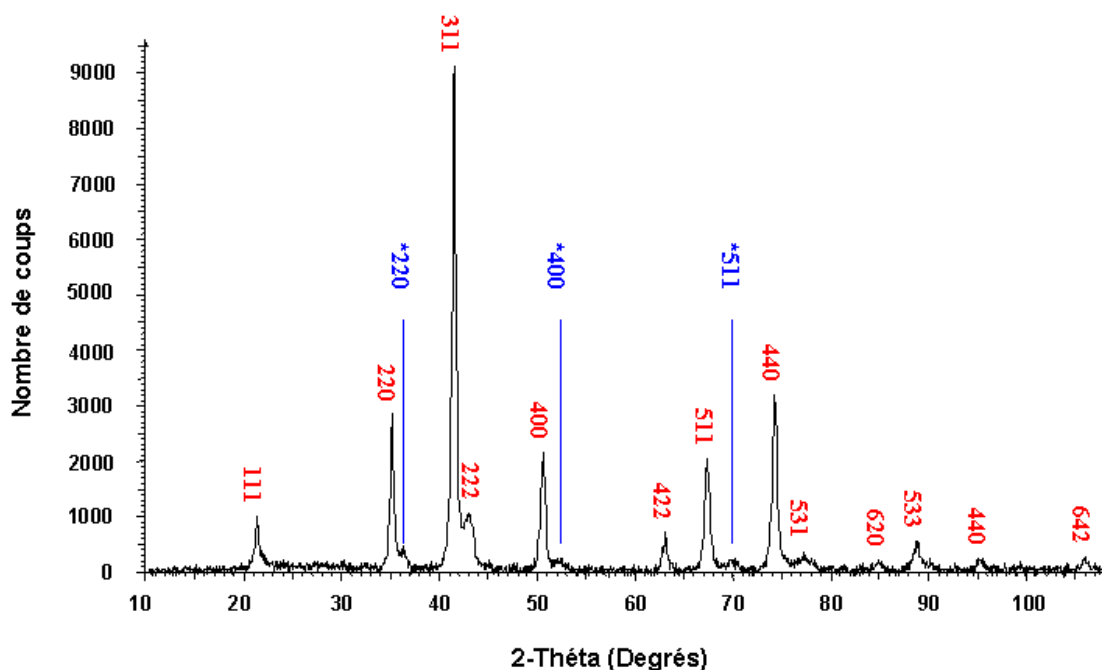


Figure III.1 : Diffractogramme X de la ferrite de cobalt. Les indices de Miller au-dessus des pics indexent les raies de diffraction de la ferrite de cobalt. Ceux avec un astérisque indexent les principales raies de Co_3O_4 .

La présence de la phase Co_3O_4 n'a pas été confirmée avec d'autres techniques.

Le diffractogramme de la magnétite montre des traces d'hématite (Fe_2O_3). L'incertitude sur le dosage du fer II, décrit au paragraphe suivant III.2.2, ne permet pas d'exclure la présence d'hématite ainsi que de maghémite.

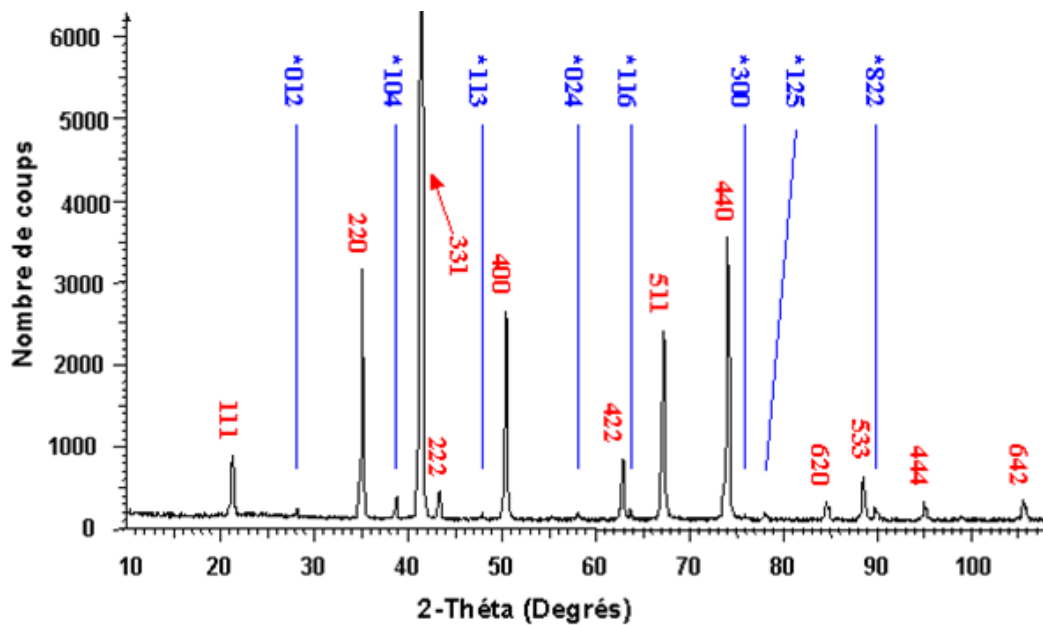


Figure III.2 Diffractogramme X de la magnétite. Les indices de Miller au-dessus des pics indexent les raies de diffraction de la magnétite. Ceux avec un astérisque indexent les principales raies de l'hématite (Fe_2O_3).

Aucune impureté de phase n'est décelée sur le diffractogramme de la ferrite de nickel (Figure III.3).

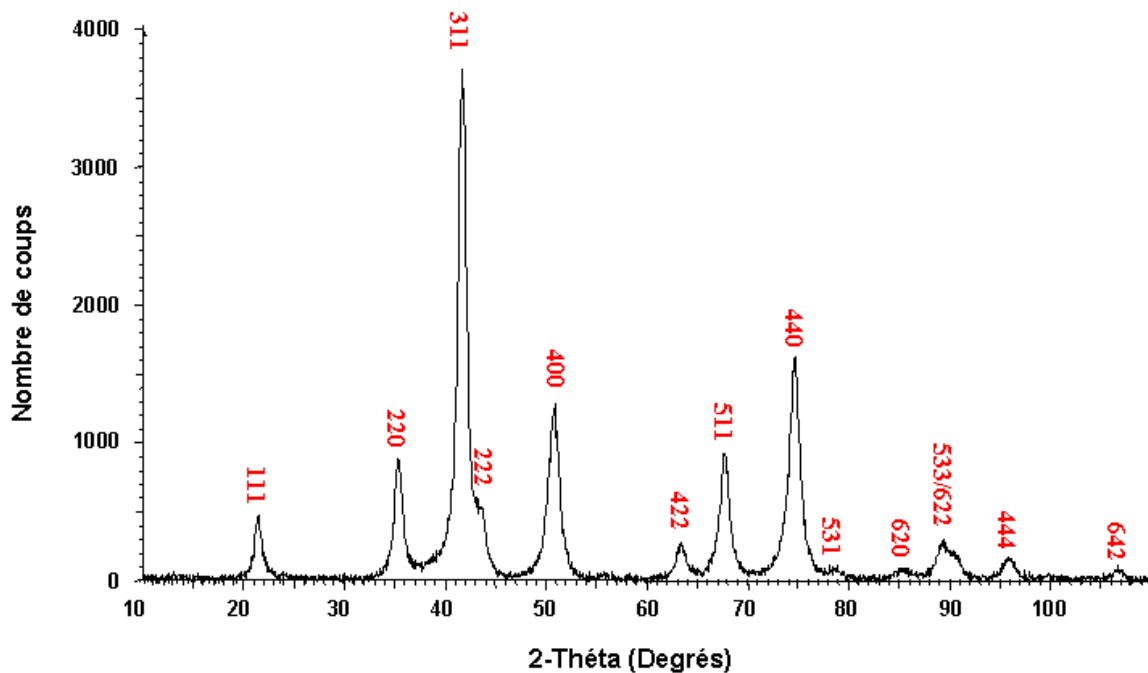


Figure III.3 : Diffractogramme X de la ferrite de nickel. Les indices de Miller indexent les raies de la ferrite de nickel.

Les pics de la Figure III.3 sont fortement élargis. Cet élargissement est moins marqué pour la ferrite de cobalt et faible pour la magnétite. Ce phénomène est causé par la présence de cristallites de petites tailles (inférieures à 200 nm) et l'explication en est donnée au paragraphe III 2.4.c.

III.2.2 Dosage potentiométrique du fer (II) dans la magnétite

La magnétite stœchiométrique possède un tiers de fer (II) et deux tiers de fer (III). Le fer (II) s'oxyde en fer (III) au contact de l'oxygène de l'air. Dans le cas d'une poudre, cette oxydation est ralentie car l'oxygène diffuse lentement de la surface vers le cœur des particules. Lorsque cette oxydation a lieu, la magnétite se transforme en hématite (Fe_2O_3) et/ou en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). L'hématite est facilement détectable par diffraction des rayons X. La maghémite possède un réseau cristallin dont les paramètres de maille sont très proches de ceux de la magnétite. La différence entre ces oxydes est difficile à établir par diffraction des rayons X.

Les résultats de diffraction de rayons X révèlent la présence de traces d'hématite dans la magnétite. Afin de contrôler la pureté de la phase magnétite, il a été décidé d'effectuer un dosage potentiométrique du fer (II). Le principe de ce dosage est donné en Annexe 3.

Résultats

L'analyse élémentaire par ICP-AES montre que le pourcentage massique en fer total est identique au pourcentage théorique (paragraphe III.2.5). Il reste donc à s'assurer que la magnétite possède le bon rapport $\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}_{\text{Total}}}}$, où $n_{\text{Fe}^{2+}}$ et $n_{\text{Fe}_{\text{Total}}}$ sont respectivement la quantité de fer (II) et $n_{\text{Fe}_{\text{Total}}}$ la quantité totale de fer présent dans la magnétite. Le dosage donne un rapport $\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}_{\text{Total}}}}$ de $0,33 \pm 0,02$, qui est proche de la valeur théorique attendue de 0,33. Compte tenu de l'incertitude de $\pm 0,02$, la présence de traces d'hématite et /ou de maghémite ne peut pas être totalement exclue. Dans tous les cas, leurs teneurs restent très faibles.

L'intervalle de l'incertitude sur les mesures a été déterminé en effectuant plusieurs dosages du fer (II) d'une solution de sulfate de fer (II) (FeSO_4).

III.2.3 Détermination de la surface spécifique des poudres par la méthode BET

La surface spécifique des poudres a été mesurée avec un analyseur Coulter SA 3100 par la méthode BET azote multipoints. Le principe de cette méthode est de mesurer la quantité de molécules d'azote physisorbées à la surface des particules à la température de l'azote liquide. Le traitement mathématique de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET, mise au point par Brunauer, Emmett et Teller [122], permet de calculer l'aire spécifique des poudres en connaissant les dimensions d'une molécule de gaz et en faisant l'hypothèse que le gaz est absorbé sur une monocouche. Afin d'éliminer les molécules d'eau ou de dioxyde de carbone de la surface des particules, un dégazage sous vide est nécessaire au préalable.

La température la plus efficace pour le dégazage de nos poudres est de 110°C pendant 24 heures. Les surfaces spécifiques mesurées sont obtenues dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Surface spécifique de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et magnétite (Fe_3O_4) obtenues par la méthode BET.

	CoFe_2O_4	$\text{NiFe}_2\text{O}_{4v}$	Fe_3O_4
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	17 ± 1	60 ± 1	$1,7 \pm 0,2$

III.2.4 Morphologie et taille des particules

Il n'est pas évident de connaître la distribution en taille d'une poudre. En effet, selon la technique expérimentale utilisée, la préparation de l'échantillon et les hypothèses de travail les résultats peuvent être très différents. Il est par conséquent indispensable de croiser les résultats de plusieurs techniques afin d'obtenir une répartition granulométrique la plus représentative de la réalité.

III.2.4.a) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La ferrite de cobalt est constituée d'agglomérats de 100 nm à quelques micromètres de diamètre, typiquement 1-2 μm . Les particules élémentaires, de forme sphérique, ont un diamètre compris entre 50 et 150 nm (Figure III.4).

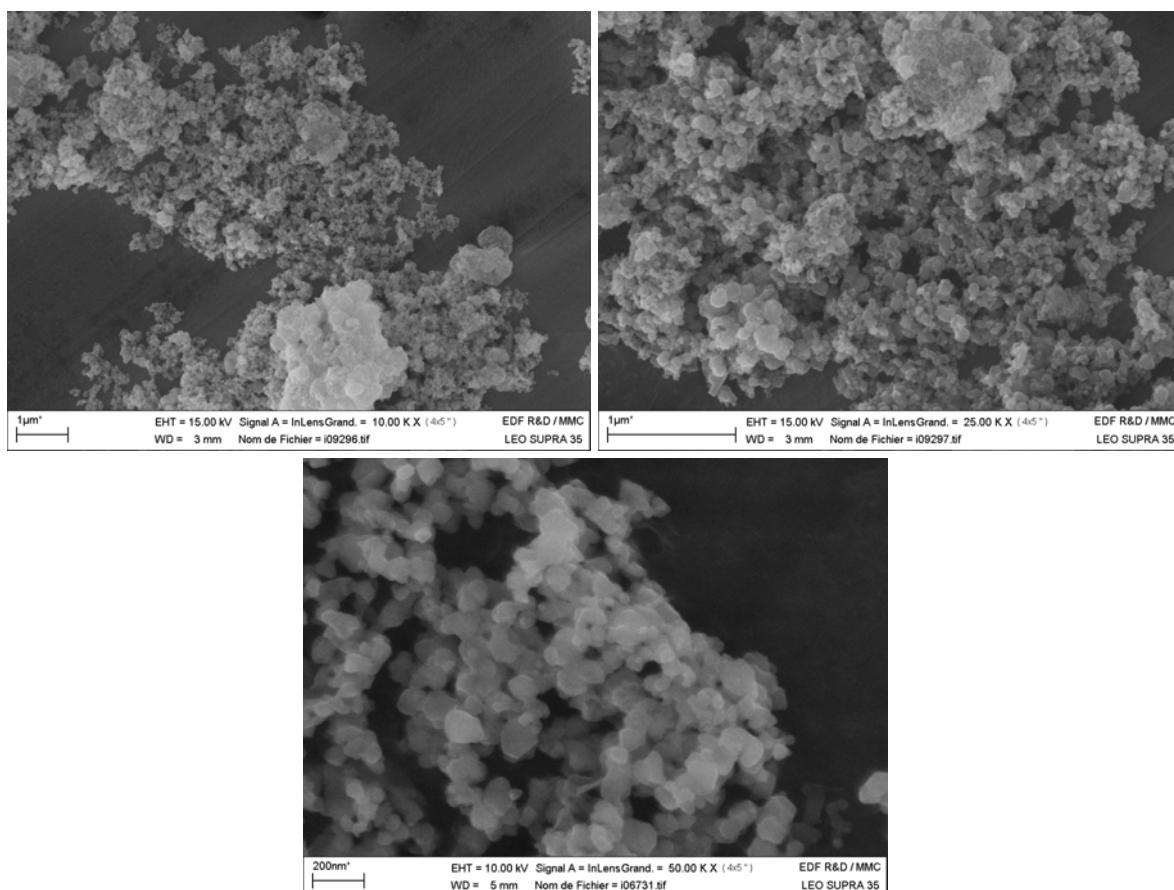


Figure III.4 : Observations au microscope électronique à balayage de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4).

La ferrite de nickel forme également des agglomérats qui ont une taille comprise entre 50 nm et quelques micromètres. Les entités élémentaires ont une forme approchant la sphère et ont un diamètre compris entre 20 et 50 nm (Figure III.5).

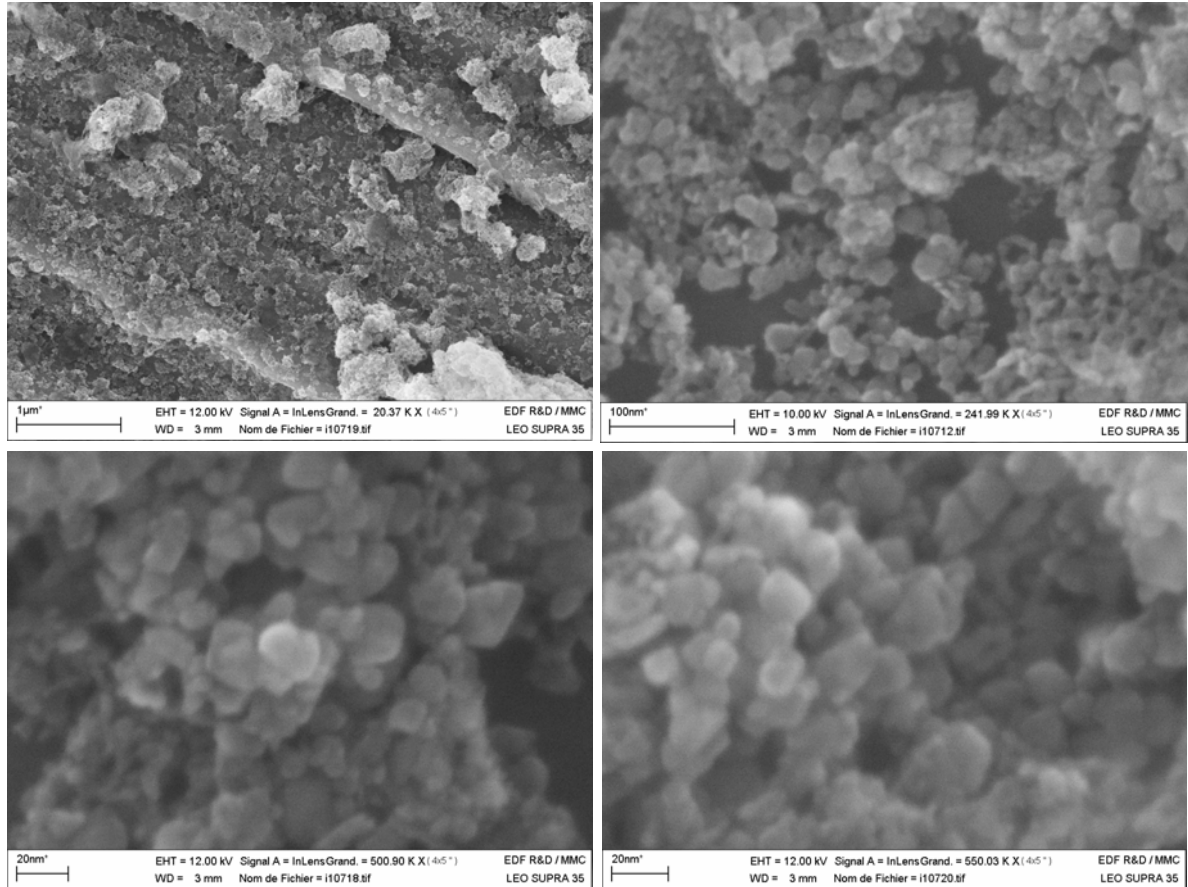


Figure III.5 : Observations au microscope électronique à balayage de la ferrite de nickel (NiFe₂O₄).

La magnétite forme des agglomérats de 10 à 50 μm qui sont constitués d'entités élémentaires de 500 nm [123]. Ces entités semblent soudées entre elles (Figure III.6). Elles sont de forme polyédrique.

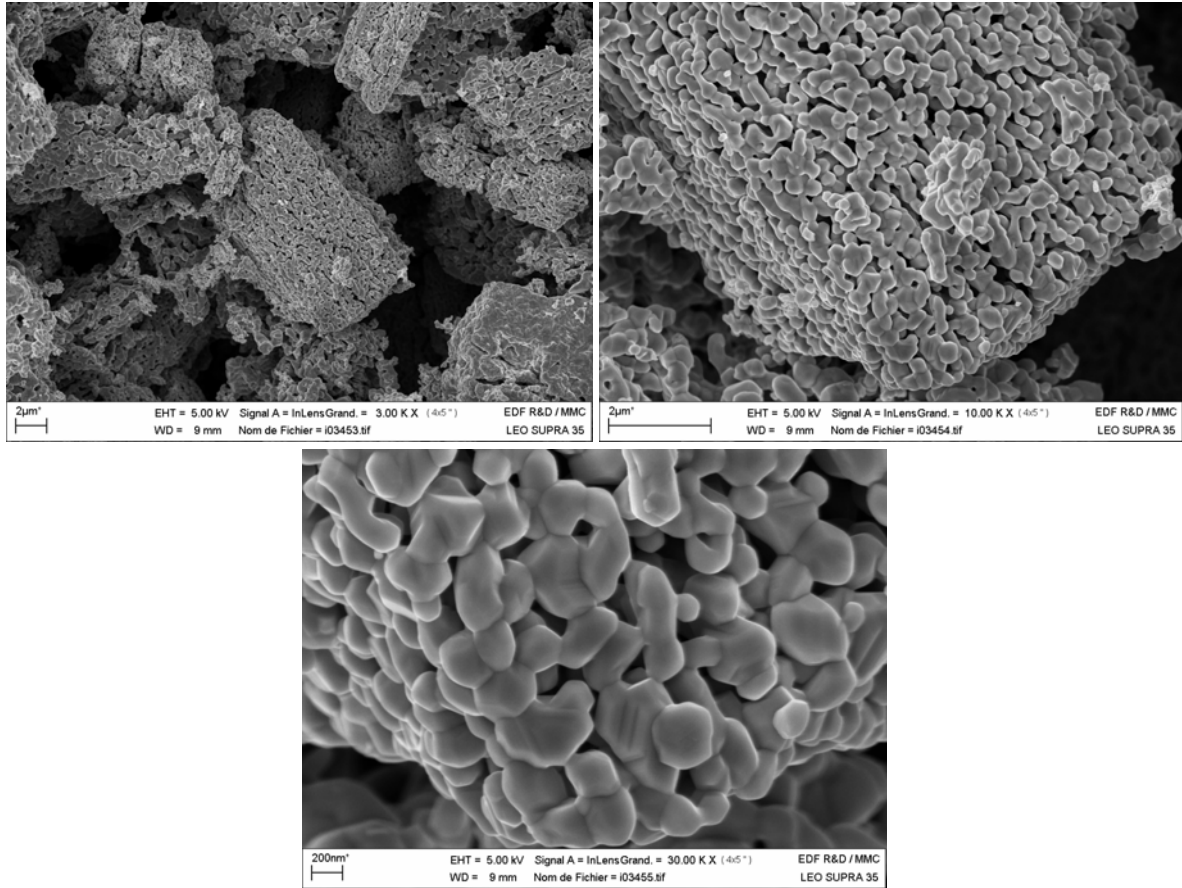


Figure III.6 : Observations au microscope électronique à balayage de la magnétite (Fe_3O_4).

III.2.4.b) Détermination de la taille des particules en utilisant les mesures d'aire spécifique

L'équation (E III.1) permet de calculer la taille des particules à partir du moment où la surface spécifique et la masse volumique sont connues. Les particules sont considérées comme sphériques, de rayon a , et monodisperses :

$$(E \text{ III.1}) A_{SP} = A_T / m_T = (n_p 4\pi a^2) / (n_p (4/3)\pi a^3 \rho) = 3 / (\rho a)$$

où A_{SP} représente l'aire spécifique, A_T et m_T respectivement la surface totale et la masse totale de toutes les particules, n le nombre de particules ayant un rayon a et ρ la masse volumique du matériau.

Les résultats des calculs sont regroupés dans un tableau de synthèse dans le paragraphe III.2.4.c (Tableau III.2).

III.2.4.c) Détermination de la taille des cristallites par l'élargissement des raies du diffractogramme

Les particules sont constituées d'un assemblage de monocristaux, appelés cristallites (Figure III.7).

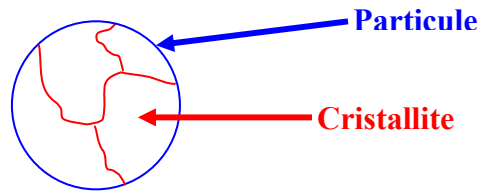


Figure III.7 : Schéma d'une particule constituée de plusieurs cristallites ou monocristaux.

Plus les cristallites sont petites et plus les pics de diffraction des rayons X sont larges [124]. La formule de Scherrer (E III.2) permet de calculer le diamètre D_p des cristallites à partir de cet élargissement :

$$(E\ III.2) \ D_p = \frac{0,9\lambda}{L \cos\theta}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident (nm), L l'élargissement d'un pic à mi-hauteur (radian), θ l'angle de Bragg (degré). La taille des cristallites calculée permet d'obtenir un ordre de grandeur de celle des particules.

Expérimentalement, l'élargissement des pics du diffractogramme est entaché d'une erreur due à l'ensemble de la chaîne de mesure. Cette dernière est déterminée en utilisant une poudre étalon d'hexaborate de lanthane (LaB_6). L'élargissement L réellement induit par l'échantillon est donné par l'expression suivante :

$$(E\ III.3) \ L^2 = L_{Brut}^2 - L_{Etalon}^2$$

où L_{Brut} représente l'élargissement brut de l'échantillon mesuré à mi-hauteur et L_{Etalon} l'élargissement à mi-hauteur de l'étalon. Les résultats sont donnés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Tableau de synthèse du diamètre (nm) des particules déterminé par différentes méthodes.

	Surface spécifique $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Diamètre des particules obtenus par microscopie électronique à balayage (nm)	Diamètre des particules obtenus par la méthode BET (nm)	Diamètre des particules obtenus par diffraction des rayons X (nm)
CoFe₂O₄	17 ± 1	50-150	67 ± 4	24 ± 4
NiFe₂O₄	60 ± 1	20-50	18 ± 2	11 ± 2
Fe₃O₄	$1,7 \pm 0,2$	500	720 ± 85	> 200

Pour les trois oxydes, le diamètre calculé à partir de la méthode BET est similaire à celui des entités élémentaires présentes dans les agglomérats, observés par microscopie électronique à balayage. La taille des cristallites de la magnétite est trop importante (supérieure à 200 nm) pour provoquer un élargissement des raies du diffractogramme significatif. Du fait qu'une particule peut contenir plusieurs cristallites, les diamètres obtenus par la diffraction des rayons X sont plus faibles que les estimations de taille faites par microscopie électronique à balayage et par BET. Ils restent cependant du même ordre de grandeur. **Dans la suite de l'étude, ce sont les tailles des particules obtenues par BET qui seront utilisées.**

III.2.5 Analyses élémentaires par spectrométrie d'émission atomique dans un plasma inductif (ICP–AES)

Les rapports expérimentaux des teneurs $\frac{\text{Co}}{\text{Fe}}$ et $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$ valent respectivement $0,50 \pm 0,01$ pour la ferrite de cobalt et $0,54 \pm 0,01$ pour la ferrite de cobalt (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Pourcentage massique en cobalt, fer et nickel pour la ferrite de cobalt, ferrite de nickel et la magnétite.

	Cobalt (% massique)	Fer (% massique)	Nickel (% massique)
Ferrite de cobalt	23,6 ± 0,1	47,1 ± 0,1	-
Ferrite de nickel	0,2 ± 0,1	44,9 ± 0,1	24,3 ± 0,1
Magnétite	-	73,1 ± 0,1	-

Dans le cas de la ferrite de cobalt, le rapport $\frac{\text{Co}}{\text{Fe}}$ est identique au rapport théorique attendu de 0,50 pour une ferrite stœchiométrique CoFe_2O_4 . Par contre, pour la ferrite de nickel, le rapport $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$ est légèrement supérieur à la valeur théorique attendue de 0,50 pour une ferrite stœchiométrique NiFe_2O_4 .

Pour la magnétite, le pourcentage massique en fer obtenu expérimentalement est de $73,1 \pm 0,1$ % massique, qui est très proche de la valeur théorique attendue de 72 % pour une magnétite stœchiométrique Fe_3O_4 . Les analyses des impuretés par ICP-AES pour la ferrite de cobalt, la ferrite de nickel et la magnétite sont données en Annexe 4. Les impuretés majoritaires de CoFe_2O_4 sont le calcium (0,3 % massique), le sodium (0,6 % massique) et le magnésium (0,5 % massique). Pour NiFe_2O_4 , se sont le calcium (0,1 % massique), le cobalt (0,2 % massique) et le sodium (0,5 % massique). Seul le sodium (0,7 % massique) a été détecté dans Fe_3O_4 . La présence du sodium dans les trois poudres peut avoir deux origines : c'est soit un résidu de synthèse soit une pollution introduite au laboratoire au cours de l'analyse.

III.2.6 Lavage des poudres

Les études précédentes sur les oxydes avaient montré l'influence des impuretés de surface sur les paramètres acide-base et notamment sur le point de charge nulle. Un lavage des poudres par une succession de solutions acides et basiques s'était avéré efficace en atténuant les hystérèses observées sur les courbes de titrage acide-base [125].

Une procédure analogue a été adoptée (Annexe 5) et optimisée en contrôlant la variation du PZC. Le Tableau III.4 permet de visualiser les effets du lavage sur le point de charge nulle des oxydes étudiés.

Tableau III.4 : Valeurs du point de charge nulle avant et après lavage de CoFe_2O_4 , de NiFe_2O_4 et de Fe_3O_4 .

	CoFe_2O_4	NiFe_2O_4	Fe_3O_4
PZC avant lavage	$11 \pm 0,2$	$11 \pm 0,2$	$4 \pm 0,2$
PZC après lavage	$6,3 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$

III.2.7 Titrages acide-base

Les titrages acide-base sont utilisés pour déterminer les propriétés acido-basiques de la surface des oxydes, caractérisées par la valeur des pK de surface et le nombre de sites fonctionnels par m^2 de solide. Il s'agit d'effectuer dans une première étape un dosage sans solide (blanc). La soustraction du blanc à la courbe de titrage de la poudre étudiée permet de déterminer la part des protons (H^+) qui est réellement adsorbée à la surface des solides et de remonter à la charge de surface. Expérimentalement, la charge de surface, σ_0 , est calculée au moyen de la relation suivante :

$$\text{(E III.4)} \quad \sigma_0 = [\text{M} - \text{OH}_2^+] - [\text{M} - \text{O}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{B}^+] - [\text{X}^-]$$

où $[\text{M} - \text{OH}_2^+]$ et $[\text{M} - \text{O}^-]$ représentent respectivement les concentrations en sites positifs et négatifs, $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ les concentrations, respectivement, en protons et hydroxyles mesurées au moyen de l'électrode de pH, $[\text{B}^+]$ et $[\text{X}^-]$ sont respectivement les concentrations en base et en acide ajoutées.

Résultats

Le mode opératoire utilisé ainsi que les courbes du titrage sont données en Annexe 6. La modélisation des courbes de titrage est effectuée au moyen du logiciel FITEQL [126]. Le Tableau III.5 regroupe les résultats de la simulation. Pour chaque poudre, le modèle permettant de reproduire au mieux les courbes du titrage acide-base a été choisi. Le paramètre qui permet de juger de la qualité de la modélisation est le rapport WSOS/DF (Tableau III.5)

qui doit être le plus faible possible. Les courbes de titrage de la ferrite de nickel et de la magnétite sont modélisées en utilisant une représentation de la double couche à capacitance constante (CCM : *Constant Capacitance Model*) [134] alors que dans le cas de la ferrite de cobalt, il s'agit d'une représentation à couche diffuse (DLM : *Diffuse Layer Model*) [134].

Tableau III.5 : Estimation des paramètres de surface à 25°C au moyen du logiciel FITEQL [126]. Les oxydes étudiés sont CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et Fe_3O_4 . Le sel de fond est du KCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. N_T représente la densité de sites, C la capacitance de l'interface.

Oxyde	$N_T \text{ (at.nm}^{-2}\text{)}$	$C^{(b)} \text{ (F.m}^{-2}\text{)}$	pK_+	pK_-	WSOS/DF
CoFe_2O_4	1,0	-(a)	5,4	7,8	9
NiFe_2O_4	1,8	$5^{(b)}$	6,0	10,1	150
Fe_3O_4	0,9	$5^{(b)}$	5,4	8,2	1,5

(a) Modèle DLM.

(b) Modèle CCM.

(c) *Weighted sum of squares on degrees of freedom.*

Les titrages acide-base ne constituent pas la partie la plus importante de ce travail, consacré surtout à la détermination du potentiel zêta et du PIE par zêtamétrie et la mesure du PZC par titrage de masse. Les valeurs du Tableau III.5 sont obtenues et ajustées à partir d'un nombre limité de courbes de titrage.

III.2.8 Conclusions

Les poudres utilisées ont été acquises dans le commerce et correspondent à la meilleure qualité disponible. Le Tableau III.6 résume l'ensemble des caractéristiques de ces dernières.

Tableau III.6 : Synthèse des caractéristiques de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4) utilisées.

	CoFe_2O_4	NiFe_2O_4	Fe_3O_4
Impuretés de phase	Présence de Co_3O_4 à confirmer	-	Traces d'hématite et/ou de maghémite
Impuretés élémentaires (% massique)	Ca (0,3), Cr (0,007), Mg (0,5), Mn (0,02), Na (0,6)	Ca (0,1), Co (0,2), Cr (0,009), Mn (0,02), Na (0,5)	Na (0,7)
Stœchiométrie expérimentale	Rapport des teneurs $\frac{\text{Co}}{\text{Fe}}=0,50\pm0,01$	Rapport des teneurs $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}=0,54\pm0,01$	Rapport des teneurs $\frac{\text{Fe}^{\text{II}}}{\text{Fe}^{\text{III}}}=0,33\pm0,02$
Surface spécifique obtenue par la méthode BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	17 ± 1	60 ± 1	$1,7 \pm 0,2$
Diamètre des particules obtenu par la méthode BET (nm)	67 ± 4	18 ± 2	720 ± 85
Forme des particules	sphère	sphère	polyèdre

Ces particules doivent être considérées comme des modèles car, dans la réalité celles présentes dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression, sont constituées d'un mélange de nickel, de fer et de cobalt (ferrites mixtes) non stœchiométriques. Le fait de travailler sur des oxydes modèles permet d'évaluer les effets de la température, de l'acide borique et des ions lithium sur chaque phase. Ce n'est qu'une fois cette étape réalisée qu'il sera possible de passer à des systèmes plus complexes.

III.3 Zétamétrie

C'est une **technique électrocinétique** qui permet de déterminer le **potentiel zêta** de particules en suspensions en appliquant un **champ électrique**.

III.3.1 Description mathématique des phénomènes électrocinétiques

Le traitement théorique des phénomènes électrocinétiques passe par la résolution d'un système d'équations décrivant [127] :

- (i) L'évolution du potentiel électrostatique Ψ à l'interface solide-liquide donnée par l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$(E \text{ III.5}) \quad \nabla^2 \Psi = \frac{-1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right)$$

où Ψ est le potentiel électrique, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du liquide, n_i^0 le nombre d'ions i en solution, z_i la valence de l'ion i , e la charge élémentaire, k la constante de Boltzmann et T la température.

- (ii) L'écoulement du fluide autour de la particule décrit par l'équation de Navier-Stokes :

$$(E \text{ III.6}) \quad \rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = \vec{F} - \nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v}$$

avec, $\nabla \cdot \vec{v} = 0$ dans la mesure où le fluide est incompressible. ρ représente la densité volumique d'ions, v la vitesse du fluide, p la pression appliquée sur le système due au déplacement, η la viscosité du liquide, $\vec{F}$ la force extérieure appliquée sur le système.

- (iii) Le flux d'ions entrant et sortant de la double couche électrochimique est décrit par l'équation de conservation :

$$(E \text{ III.7}) \quad \frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{f}_i$$

où $\vec{f}_i$ représente le flux d'ions dans la double couche électrochimique.

$$(E \text{ III.8}) \quad \vec{f}_i = -D_i \nabla n_i + D_i \left(\frac{Z_i e n_i}{kT} \right) \nabla \Psi + n_i \vec{v}$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'ion i . L'expression (E III.8) est la somme de la contribution du mouvement Brownien (premier terme), du champ électrique local (deuxième terme) et de la convection (troisième terme). A l'équilibre, le flux d'ions entrant est égal au flux d'ions sortant, ce qui impose l'égalité suivante :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{f}_i = 0$$

III.3.2 Détermination du potentiel zêta (ζ)

Le principe de la zétamétrie est de provoquer le déplacement de particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Dans ce qui suit, nous supposons que la symétrie de la double couche électrochimique est conservée lors du mouvement des particules. Ces dernières sont considérées comme sphériques et suffisamment éloignées les unes des autres afin de pouvoir négliger les interactions entre les doubles couches. Expérimentalement, il a été montré que la vitesse (v) des particules est proportionnelle au champ électrique appliqué (E) [45] :

$$(E \text{ III.9}) \quad \vec{v} = \mu_e \vec{E}$$

où μ_e représente la **mobilité électrophorétique** des particules. La résolution du système d'équations ((E III.5), (E III.6) et (E III.7) permet de relier la mobilité électrophorétique μ_e au potentiel zêta (ζ). Henry [128] montre que μ_e est de la forme :

$$(E \text{ III.10}) \mu_e = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \cdot f_1(\kappa a)$$

où $f_1(\kappa a)$ est une fonction qui dépend de la taille a de la particule et de la longueur de Debye κ . $f_1(\kappa a)$ est compris entre 1 et $\frac{3}{2}$. ε_0 représente la permittivité du vide, ε_r la permittivité du fluide et η la viscosité du fluide. $f_1(\kappa a)$ est exprimée différemment selon que le produit κa est inférieur ou supérieur à 1 [53]:

- pour $\kappa a < 1$,

$$(E \text{ III.11})$$

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

- pour $\kappa a > 1$,

$$(E \text{ III.12}) f_1(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3}$$

Ohshima [129] propose une fonction $f_1(\kappa a)$ unique quelque soit la valeur de κa :

$$(E \text{ III.13}) f_1(\kappa a) = 1 + \frac{1}{2 \left[1 + \frac{\delta}{\kappa a} \right]^3} \text{ avec, } \delta = \frac{2,5}{[1 + 2 \cdot \exp[-\kappa a]]}$$

Dans la suite du manuscrit, le **potentiel zêta est calculé au moyen de la formule de Henry (E III.10) et d'Ohshima (E III.13).** Les valeurs du rayon des particules utilisées pour les calculs sont celles obtenues par la méthode BET azote (Tableau III.6, chapitre III.2.8).

Lorsque le rayon de la particule est grand devant l'épaisseur de la double couche ($\kappa a \gg 1$), les lignes de champ électriques sont supposées parallèles à la surface de la particule. La fonction $f_1(\kappa a)$ vaut alors $\frac{3}{2}$ et la mobilité électrophorétique se réduit à l'expression :

$$(E \text{ III.14}) \quad \mu_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta}$$

Cette dernière est appelée relation de Schmoluchowski [130]. Lorsque κa est très inférieur à 1 ($\kappa a \ll 1$), l'étendue de la double couche est grande devant le rayon de la particule, les lignes de champ électrique sont faiblement perturbées par la présence de la particule. Dans ce cas, $f_1(\kappa a)$ vaut 1 et la mobilité électrophorétique prend la forme:

$$\mu_e = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad (E \text{ III.15})$$

Cette expression est appelée relation de Hückel [131]. Que ce soit l'expression de Henry, de Schmoluchowski ou de Hückel, la mesure de la mobilité électrophorétique μ_e permet de calculer le **potentiel zêta** (ζ) : il faut garder à l'esprit que ce dernier est **calculé** et non mesuré.

III.3.3 Détermination du point isoélectrique

Le point isoélectrique (PIE) correspond au pH où la **mobilité électrophorétique** μ_e est **nulle**. D'après l'expression (E III.10), le potentiel zêta doit également être nul à ce même pH. Expérimentalement, pour obtenir le PIE, il suffit de tracer ζ (ou μ_e) en fonction du pH. Lorsque $\zeta = 0$ alors pH = PIE.

III.3.4 Conditions expérimentales

Généralités

Pour rappel, dans le domaine nucléaire, les concentrations sont données en **concentrations élémentaires de bore et de lithium**. L'unité utilisée est le **ppm (partie par million)**. **1 ppm est équivalent à 1 mg.kg⁻¹**. **Dans la suite du manuscrit, cette nomenclature sera uniquement utilisée dans le cas du bore**. Pour obtenir la concentration en mol.L⁻¹ d'acide borique introduite, il suffit de multiplier la concentration élémentaire en ppm par le **coefficient 9,25.10⁻⁵**. L'acide borique est en équilibre en solution avec un tétraborate B(OH)₄ (chapitre II, paragraphe II.6.1). Par conséquent, dans la suite de ce travail nous utiliserons les termes **espèces borates, ions borate ou borates au lieu d'acide borique pour souligner le fait qu'une fois en solution l'acide borique se dissocie partiellement**. Nous supposons que dans le domaine de concentration étudié les espèces du bore ne forment pas de polyborates.

L'appareil utilisé est un zétamètre Malvern Zetasizer Nano ZS HT. Son principe de fonctionnement est donné en Annexe 7. Le Tableau III.7 présente les milieux et les températures étudiés.

Tableau III.7 : Conditions expérimentales de l'étude.

Température (°C)	Concentration en KCl (mol.kg ⁻¹)	Concentration en LiCl (mol.kg ⁻¹) ^(a)	Concentration en bore (ppm) ^(b)
5	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	-
25	10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ , 5.10 ⁻³	10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ , 5.10 ⁻³	0, 20, 500, 1000, 2000
70	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	0, 20, 500, 1000, 2000

(a) 10⁻⁴, 10⁻³ et 5.10⁻³ mol.kg⁻¹ de LiCl correspondent respectivement à 0,69 ppm de Li, 6,94 ppm de Li et 34,7 ppm de Li.

(b) 20 ppm de bore = 1,85.10⁻³ mol.kg⁻¹ de B(OH)₃, 500 ppm de bore = 4,62.10⁻² mol.kg⁻¹ de B(OH)₃, 1000 ppm de bore = 9,25.10⁻² mol.kg⁻¹ de B(OH)₃ et 2000 ppm de bore = 0,18.10⁻¹ mol.kg⁻¹ de B(OH)₃.

Cette grille d'essais est appliquée sur l'ensemble des oxydes utilisés sauf pour la magnétite où des difficultés techniques, exposées en Annexe 8, n'ont pas permis de travailler en fonction de la température. La gamme de température balayée s'étend de 5°C à 70°C (Annexe 8). De l'acide borique $B(OH)_3$ et de la lithine $LiOH$ sont ajoutés pour reproduire le conditionnement chimique du fluide du circuit primaire.

Le réacteur, en polyéthylène haute densité (PEHD), se situe à l'extérieur de la cellule de mesure (Figure III.8).

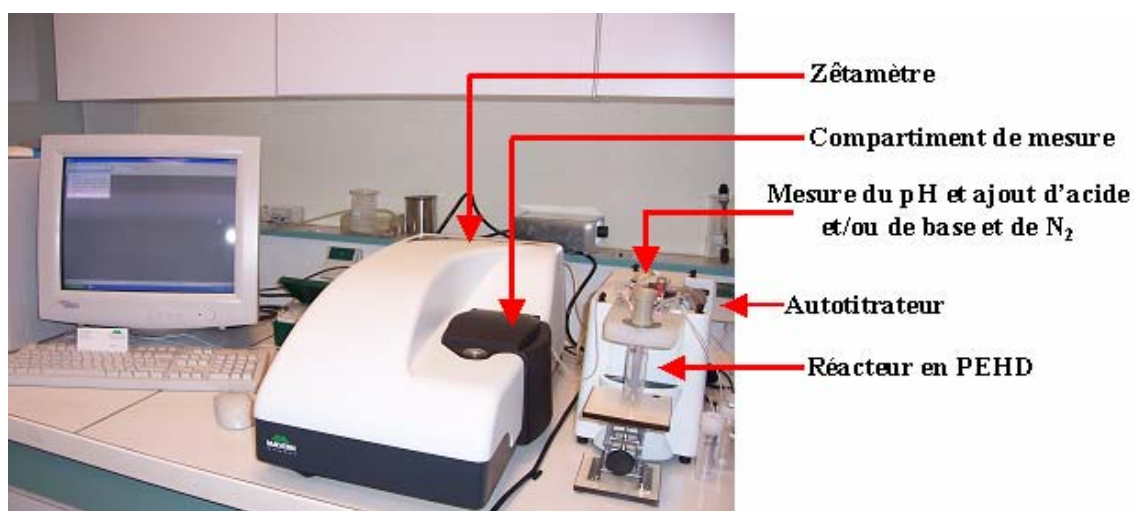


Figure III.8 : Zétamètre Malvern Zetasizer Nano ZS HT avec son autotitrateur. PEHD signifie polyéthylène haute densité.

La température du réacteur est régulée à $\pm 0,1$ °C au moyen d'un bain thermostaté et d'une cellule double enveloppe.

Gamme de pH étudiée

Le type d'électrode de pH ainsi que les caractéristiques des solutions tampons utilisées pour l'étalonnage sont donnés dans l'Annexe 8. L'ajustement du pH se fait au moyen d'un autotitrateur qui permet d'ajouter volumes faibles de base et/ou d'acide dans le réacteur. Le facteur de dilution reste toujours inférieur ou égal à 10 %. L'acide utilisé est de l'acide chlorhydrique (HCl) et la base de l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de l'hydroxyde de lithium (LiOH).

Le pH initial des suspensions a un effet sur les courbes de zétamétrie et la valeur du PIE de la ferrite de nickel. Lorsque le pH de départ est acide, le PIE est plus grand que lorsqu'il est basique ce qui se traduit par une hystérèse (Figure III.9).

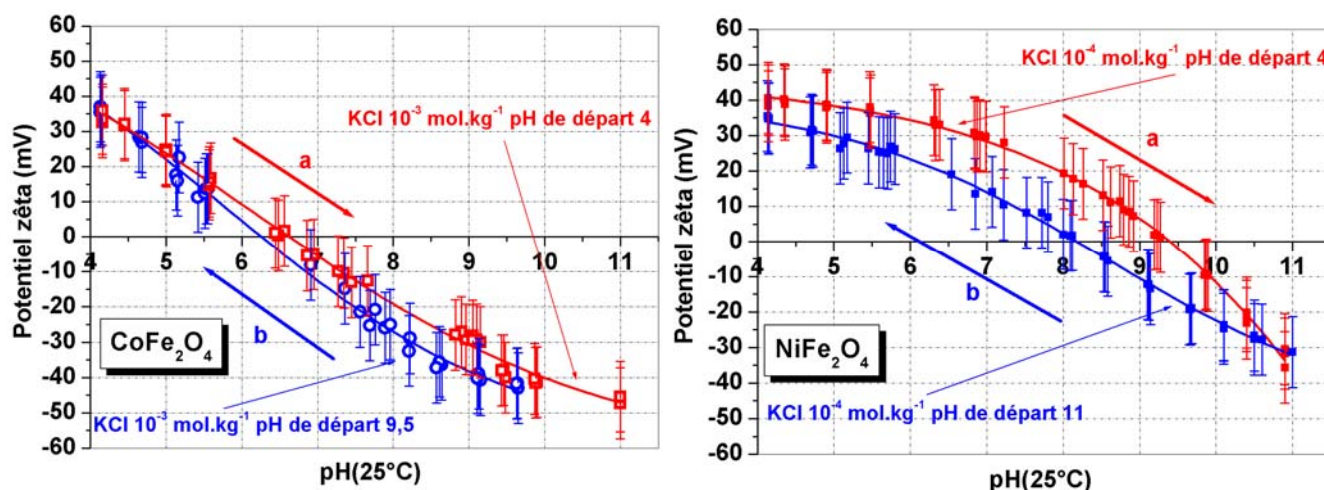


Figure III.9 : Influence du pH initial de la suspension sur le point isoélectrique de CoFe_2O_4 (en milieu $\text{KCl } 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$) et NiFe_2O_4 (en milieu $\text{LiCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$) à 25°C . Le pH est ajusté avec du $\text{HCl } 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ ou du $\text{KOH } 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$. Le sens a) correspond à un pH de départ de 4 et un pH d'arrivée de 10-11. Le sens b) correspond à un pH de départ de 10-11 et un pH d'arrivée de 4.

Compte tenu des incertitudes sur la valeur du potentiel zêta ($\pm 10 \text{ mV}$), nous considérerons que le pH initial n'a pas d'influence sur le point isoélectrique de la ferrite de cobalt. Le point isoélectrique de NiFe_2O_4 , pour un pH de départ basique, est de 7,9 alors qu'il est de 9,4 lorsqu'il est acide. Une modélisation au moyen du logiciel JCHESS [132,133] montre, dans les conditions de nos essais, que la ferrite de nickel n'est pas stable thermodynamiquement dans les milieux acides (Annexe 2). En effet, le nickel se dissout et la ferrite de nickel se transforme en hématite, qui a un point isoélectrique plus élevé, entre 8 et 9 [134]. Ceci pourrait expliquer l'hystérèse observée.

Dans la suite, le pH de départ, sera acide en présence de ferrite de cobalt et basique en présence de ferrite de nickel et de magnétite qui se dissout également en milieu acide [135].

Concentration en particules des suspensions

Les échantillons sont préparés en boîte-à-gants. La concentration en particules des suspensions est fixée à 100 ppm sauf pour la magnétite où elle est fixée à 666 ppm. (Annexe 8). La magnétite n'a été étudiée qu'à 25°C pour les raisons techniques données dans l'Annexe 8.

Sels de fond utilisés

Les sels de fond utilisés sont le chlorure de potassium (KCl) et le chlorure de lithium (LiCl). Le premier est considéré comme un sel indifférent vis-à-vis de la surface des oxydes [45], c'est-à-dire que le cation K^+ et l'anion Cl^- n'ont pas d'affinité particulière avec la surface des oxydes. Ce sel est utilisé comme référence. Le chlorure de lithium permet d'étudier uniquement l'effet de l'ion lithium sur le point isolélectrique puisque seul le cation diffère entre les deux sels de fond LiCl et KCl.

III.3.5 Viscosité et permittivité relative à l'interface solide-liquide

L'obtention du potentiel zêta nécessite de connaître les valeurs de la viscosité (η) et de la permittivité relative (ϵ_r) du liquide entre le plan de cisaillement et la solution (Figure II.7). Il n'est pas évident que ces dernières soient identiques à celles dans le volume de la solution car elles dépendent de la présence ou non d'un champ électrique. Lyklema et Overbeek [136] ont étudié l'influence du champ électrique existant dans l'interface sur les valeurs de ϵ_r et η . Au-delà du plan de cisaillement, et pour des valeurs de potentiel zêta classiques (typiquement inférieures à 50 mV), le champ électrique n'affecte pas de manière significative la valeur de ϵ_r par rapport à celle dans le volume de la solution. La permittivité dans le volume du liquide peut donc être utilisée pour calculer le potentiel zêta sans introduire de correction. Par contre, le champ électrique est suffisant pour modifier la viscosité. Plus il est important et plus η est grand par rapport à la viscosité dans le volume du liquide. Les auteurs montrent que cette augmentation est de l'ordre de 5% pour des concentrations en sel de fond inférieures à $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ et des valeurs de potentiel zêta inférieures à 50 mV.

Dans la suite de l'étude, la permittivité relative et la viscosité dans le volume de la solution seront utilisées pour calculer ζ .

III.3.6 Incertitudes de mesures

L'incertitude de mesure sur la valeur du pH est de $\pm 0,1$ unité pH. Cette dernière prend en compte trois facteurs susceptibles de dégrader les mesures de pH [137]. Le premier est l'étalonnage de l'électrode de pH. En effet, les solutions tampons ont une conductivité plus importante que les échantillons étudiés. Par conséquent, les potentiels de jonction de l'électrode de pH plongée dans les échantillons sont plus importants que lors de l'étalonnage et ne sont pas pris en compte. La deuxième est imposée par le type d'électrode de pH employée. Enfin, les mesures de pH sont effectuées dans un milieu contenant des particules en suspension. Même si les suspensions sont diluées (inférieures à 700 ppm), le fritté de l'électrode de pH est susceptible de se colmater progressivement provoquant une dérive des mesures de pH.

L'écart type (σ) sur la valeur du potentiel zêta est de 5 mV. Cette valeur est calculée par le logiciel de pilotage du zétamètre à partir de la moyenne du potentiel zêta obtenue sur vingt à trente mesures. En supposant que la loi de probabilité est de type normale [138], l'intervalle de confiance à 95 % de la valeur du potentiel zêta est estimé à 2σ , c'est-à-dire ± 10 mV. L'incertitude sur la valeur du point isoélectrique est différente en fonction des poudres utilisées. Elle a été déterminée à partir de plusieurs courbes de zétamétrie, effectuées dans les mêmes conditions (Tableau III.8).

Tableau III.8 : Incertitude sur la valeur du point isoélectrique (PIE) de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4) en milieu KCl et LiCl.

	CoFe_2O_4	NiFe_2O_4	Fe_3O_4
Incrtitude sur le PIE en milieu KCl (mV)	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$
Incrtitude sur le PIE en milieu LiCl (mV)	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 0,3$

Il a été observé que la reproductibilité du point isoélectrique, et plus généralement des courbes de zétamétrie, est plus mauvaise en milieu LiCl qu'en milieu KCl. L'origine de ce phénomène n'est pas clairement identifiée mais il se pourrait qu'en présence d'ions lithium la sélectivité de l'électrode de pH vis-à-vis des protons soit plus faible du fait que les ions lithium sont des ions interférents.

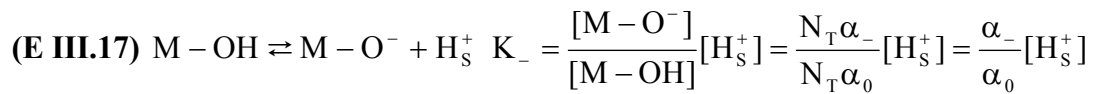
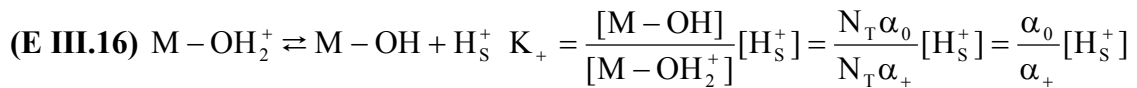
III.4 Titrage de masse

Dans la mesure où il n'y a pas d'adsorption spécifique à la surface des solides, le point de charge nulle (PZC) doit être égal au point isoélectrique (PIE) : **PZC = PIE** (chapitre II.2.3). Pour rappel, le PZC correspond au pH où la charge de surface de l'oxyde calculée d'après un titrage acide-base est nulle, c'est-à-dire que le nombre de groupes fonctionnels positifs est égal au nombre de groupes fonctionnels négatifs. Le PIE correspond au pH où l'interface n'est pas chargée : le potentiel zêta est nul.

Le pH d'une suspension dépend de la masse de solide introduite dans un volume donné [139]. A partir d'une masse limite m , le pH de la suspension atteint un plateau. Ce pH correspond au PZC. Cette méthode de détermination du PZC porte le nom de titrage de masse. Noh et Schwarz [140] donnent une interprétation théorique à cette observation.

III.5 Eléments théoriques : détermination du PZC

Noh et Schwarz [140] utilisent un modèle de type 2-pK pour expliquer la présence de charge à la surface d'un oxyde :



où $K_{+/-}$ représente les constantes d'équilibre, N_T le nombre total de groupes fonctionnels à la surface du solide, α_+ , α_0 et α_- la fraction de sites chargés respectivement positivement, neutre et négativement. $[M - OH_2^+]$, $[M - OH]$, et $[M - O^-]$ représentent la concentration en sites de surface $M - OH_2^+$, $M - OH$ et $M - O^-$. $[H_s^+]$ est la concentration en protons à la surface. α_+ et α_- sont définis comme suit :

$$(E III.18) \alpha_+ = \frac{[M - OH_2^+]}{[M - OH_2^+] + [M - OH] + [M - O^-]} = \frac{[H_s^+]^2}{[H_s^+]^2 + [H_s^+]K_+ + K_+K_-}$$

$$(E III.19) \alpha_- = \frac{[M - O^-]}{[M - OH_2^+] + [M - OH] + [M - O^-]} = \frac{K_+K_-}{[H_s^+]^2 + [H_s^+]K_+ + K_+K_-} \text{ et,}$$

$$(E III.20) \alpha_+ + \alpha_0 + \alpha_- = 1$$

Le bilan entre les charges positives et négatives à la surface des particules est donné par la charge de surface σ_0 [45,53] :

$$(E III.21) \sigma_0 = FN_s \frac{[M - OH_2^+] - [M - O^-]}{[M - OH_2^+] + [M - OH] + [M - O^-]} = FN_s(\alpha_+ - \alpha_-) \text{ (C.m}^{-2}\text{)}$$

où [] représente les concentrations exprimées en mol.L⁻¹, F la constante de Faraday (C.mol⁻¹) et $N_s = \frac{N_T}{A_T}$ le nombre de groupes fonctionnels total par unité de surface (mol.m⁻²), N_T le nombre total de groupes fonctionnels dans le système (en mole) et A_T la surface totale du solide en suspension (m²). La charge de surface peut être exprimée en différentes unités. Elle est d'abord calculée en mol.L⁻¹ à partir des concentrations des réactifs en solution. Elle peut ensuite être exprimée en C.m⁻² ou en at.nm⁻². La charge de surface du solide en mol.L⁻¹ est donnée par T_{σ_0} :

$$(E III.22) T_{\sigma_0} = [M - OH_2^+] - [M - O^-] = \frac{A_T \sigma_0}{F} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$$

Dans ce cas, la charge de surface σ_0 est en C.m⁻². L'expression qui permet de relier la concentration de l'acide (ou de la base) ajoutée lors du titrage et la concentration en groupes fonctionnels à la surface de l'oxyde est [141,142] :

$$(E \text{ III.23}) \quad T_{\sigma_0} = (C_a - C_b) - (C_H - C_{OH})$$

où C_a et C_b sont, respectivement, les concentrations en acide et en base ajoutées pour obtenir un point sur la courbe de titrage. C_H et C_{OH} représentent la concentration à l'équilibre de l'ensemble des ions H^+ et OH^- à la surface du solide. La combinaison des expressions (E III.21), (E III.22), (E III.23) donne :

$$(E \text{ III.24}) \quad N_T (\alpha_+ - \alpha_-) = (C_a - C_b) - (C_H - C_{OH})$$

En remplaçant α_+ et α_- par leur expression (E III.18) et (E III.19), il vient :

$$(E \text{ III.25}) \quad [H_S^+]^2 - K_+ K_- = \frac{(C_a - C_b) - (C_H - C_{OH})}{N_T} ([H_S^+]^2 + [H_S^+] K_+ + K_+ K_-)$$

Cette relation montre la dépendance des courbes de titrage à N_T (nombre total de sites fonctionnels proportionnel à la masse de solide introduite dans la solution). Lorsque N_T tend vers l'infini, $[H_S^+]^2 - K_+ K_-$ tend vers zéro. Le pH particulier où ceci est réalisé correspond au point de charge nulle. Le pH d'une suspension dépend de la masse de solide introduite. Lorsque ni acide et ni base ne sont ajoutés, l'expression (E III.25) devient :

$$(E \text{ III.26}) \quad [H_S^+]^2 - K_+ K_- = \frac{C_{OH} - C_H}{N_T} ([H_S^+]^2 + [H_S^+] K_+ + K_+ K_-)$$

Ainsi, lorsque la concentration en poudre est suffisamment grande dans un volume donné, la mesure du pH du milieu correspond au point de charge nulle. A partir de l'instant où cette concentration est connue, elle peut être utilisée sur toute une gamme de température afin d'obtenir la variation du PZC en fonction de cette dernière. Ceci est vrai en supposant que cette concentration reste la même quelle que soit la température, c'est-à-dire que la densité de sites reste constante lorsque la température augmente [158].

N.B : Il a été montré précédemment que lorsque N_T tend vers l'infini, $[H_s^+]^2 = K_+ K_-$. En appliquant le logarithme décimal sur les membres de droite et de gauche, il vient :

$$(E \text{ III.27}) \text{ PZC} = \frac{1}{2}(\text{pK}_+ + \text{pK}_-)$$

Nous retrouvons l'expression (E II.10) du paragraphe II.2.

III.5.1 Conditions expérimentales

Le point de charge nulle de la ferrite de cobalt et de la magnétite est mesuré de 5 à 320°C. Celui du système ferrite de nickel de 5 à 125°C. Le sel de fond utilisé est du KCl à $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$. L'étude du PZC en fonction de la température par titrage de masse nécessite de connaître au préalable la concentration en poudre minimale à introduire dans le réacteur pour atteindre le PZC. Ces concentrations sont données dans le Tableau III.9 et l'Annexe 20 montre les courbes associées.

Tableau III.9 : Concentration minimale en poudre pour atteindre le point de charge nulle (PZC) de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et de la magnétite (Fe_3O_4). Le sel de fond utilisé est du KCl à $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$. Les valeurs de PZC déterminées sont également données dans le tableau.

	Concentration (g.kg^{-1})	PZC
CoFe_2O_4	50	$6,3 \pm 0,2$
«NiFe_2O_4»	50	$8,2 \pm 0,2$
Fe_3O_4	80	$6,5 \pm 0,2$

Pour minimiser le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, nous utiliserons dans la suite une concentration de 100 g.kg^{-1} pour les trois oxydes. En effet, le PZC est atteint d'autant plus rapidement que la concentration en solide est grande.

Mesure du pH en température

De 5 à 50°C, le pH est mesuré avec une électrode double jonction Ag/AgCl/KCl 3M Fischer Bioblock Scientific. L'étalonnage se fait de la même façon que pour la zétamétrie (Annexe 8). De 50 à 125°C, l'électrode de pH utilisée est une électrode combinée Ag/AgCl à électrolyte solide et double jonction en téflon capable de mesurer des pH jusqu'à 130°C et 10 bars. L'étalonnage se fait avec deux solutions tampons préparées au laboratoire : la première est un mélange d'acide acétique (CH_3COOH) et d'acétate de sodium (CH_3COONa) et la seconde, une solution de tétraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) [143] (Annexe 15). De 250 à 320°C, le pH est obtenu au moyen d'une **électrode de pH en zircone dopée à l'yttrium** couplée à une électrode de référence Ag/AgCl externe refroidie sous pression EDF (Annexe 16). **L'électrode de pH en zircone dopée à l'yttrium ne nécessite pas d'étalonnage** dans la mesure où la réponse de l'électrode de référence est parfaitement connue à la température d'étude [144]. Dans notre cas, la réponse de l'électrode de référence EDF est déterminée en utilisant une solution à 2000 ppm de bore et 2 ppm de lithium de pH connu (Annexe 16). La concentration en KCl est de $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$.

La valeur du pH est relevée à partir du moment où sa variation est inférieure à 0,1 unité pH pendant au moins une demi-heure.

Incertitudes

L'ensemble des réacteurs utilisés permet de réguler la température à $\pm 0,5^\circ\text{C}$. De 5 à 50°C, l'incertitude sur l'ensemble de la chaîne de mesure du pH est estimée à $\pm 0,2$ unité pH. Entre 50 et 125°C, l'incertitude est de $\pm 0,3$ unité pH. Enfin, de 250 à 320°C, cette dernière est de $\pm 0,5$ unité pH.

IV Résultats expérimentaux. Calcul des pK des oxydes

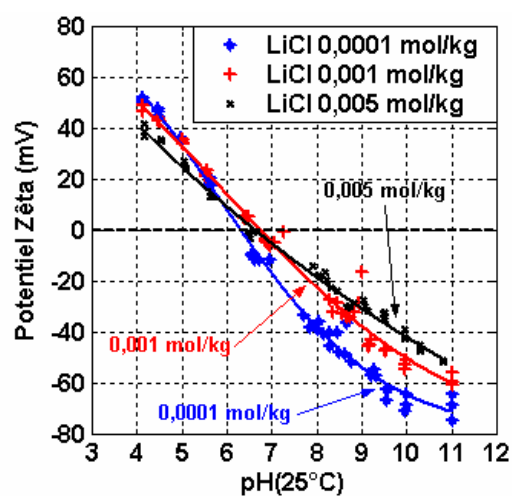
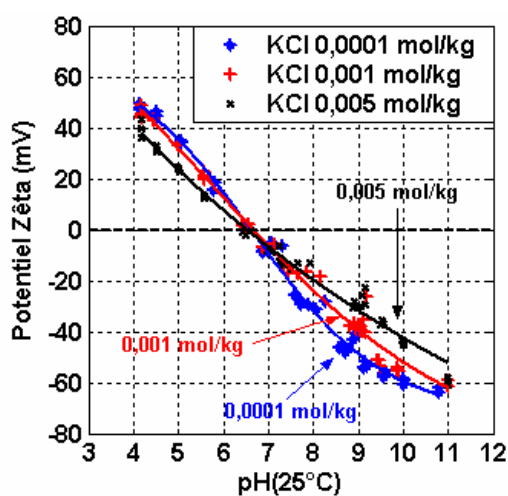
Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus sur des poudres commerciales lavées suivant le protocole présenté en Annexe 5.

IV.1 Point isoélectrique (PIE) de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et Fe_3O_4

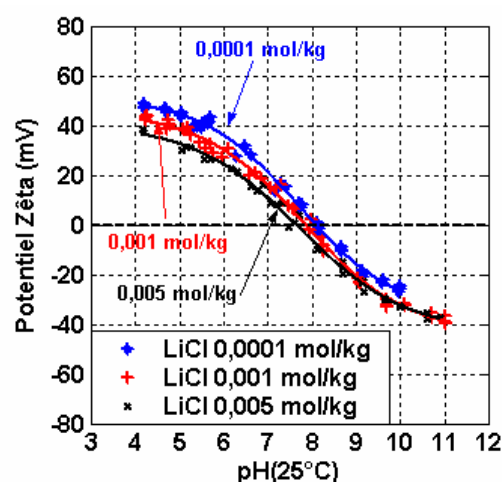
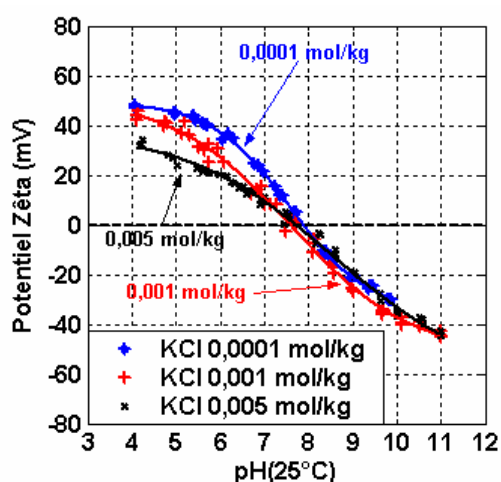
IV.1.1 Point isoélectrique à 25°C

La Figure IV.1 regroupe l'ensemble des courbes de zétamétrie obtenues à 25°C avec du chlorure de potassium (KCl) comme sel de fond.

Ferrite de cobalt



Ferrite de nickel



Magnétite

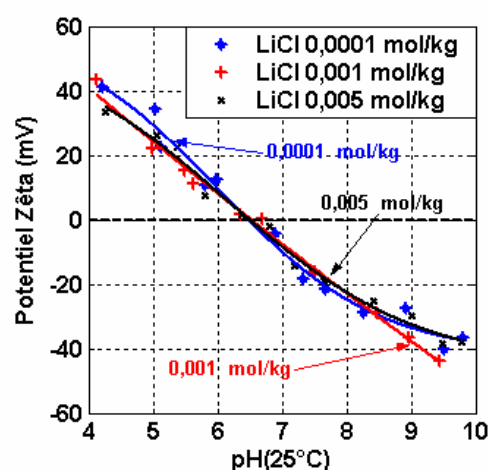
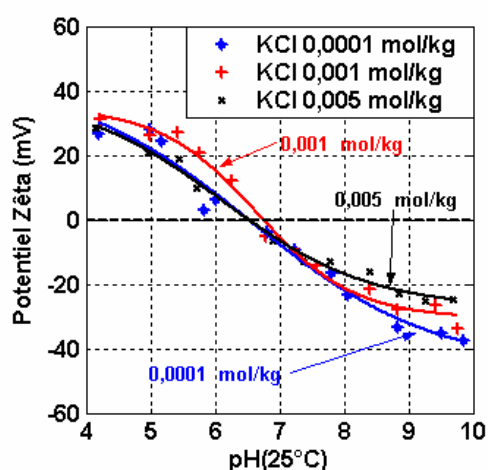


Figure IV.1 : Influence de la force ionique sur le potentiel zêta de la ferrite de cobalt, de la ferrite de nickel et de la magnétite, à 25°C. Les sels de fond utilisés sont du KCl et du LiCl. Dans le cas de la ferrite de cobalt, le balayage en pH se fait de pH 4 à 11 par ajout de KOH (10^{-2} mol.kg $^{-1}$). Pour la ferrite de nickel et la magnétite, le balayage en pH se fait de pH 10-11 à 4 par ajout de HCl (10^{-2} mol.kg $^{-1}$).

Le point isoélectrique de la ferrite de cobalt est à $\text{pH } 6,5 \pm 0,1$. Ce dernier est en accord avec la littérature [145,146]. Le PIE de la ferrite de nickel est de $7,7 \pm 0,2$. Il est plus élevé de 1 unité pH par rapport aux valeurs issues de la bibliographie [147, 148]. Ce décalage peut être attribué, comme cela est précisé au paragraphe III.3.4, au fait que la ferrite de nickel est instable thermodynamiquement dans les conditions de notre étude : le nickel se dissout et la ferrite de nickel se transforme en hématite (Annexe 2). Pour cette raison, dans la suite

l'expression **système ferrite de nickel (« NiFe₂O₄ »)** est utilisée afin de désigner la ferrite de nickel.

Le point isoélectrique de la magnétite est de $6,6 \pm 0,3$ et est également cohérent avec les valeurs de la bibliographie [106,149,150].

IV.1.2 Influence de l'ion lithium sur les courbes de zétamétrie de CoFe₂O₄, « NiFe₂O₄ » et Fe₃O₄

En milieu LiCl, la reproductibilité des courbes de zétamétrie est moins bonne qu'en milieu KCl ce qui se traduit par une incertitude plus forte sur la valeur du PIE des oxydes étudiés (Figure IV.1). Pour la ferrite de cobalt, le PIE est à pH $6,5 \pm 0,4$, pour la ferrite de nickel à pH $7,8 \pm 0,5$ et pour la magnétite à pH $6,5 \pm 0,3$. La valeur du point isoélectrique des différents oxydes reste similaire à celle obtenue en milieu KCl.

La superposition des courbes de zétamétrie en milieu KCl et LiCl ne permet pas d'attribuer à l'ion lithium un effet particulier sur le potentiel zêta et le point isoélectrique des oxydes étudiés. La Figure IV.2 montre les tendances observées sur la ferrite de cobalt. Le système ferrite de nickel et la magnétite sont présentés en Annexe 9.

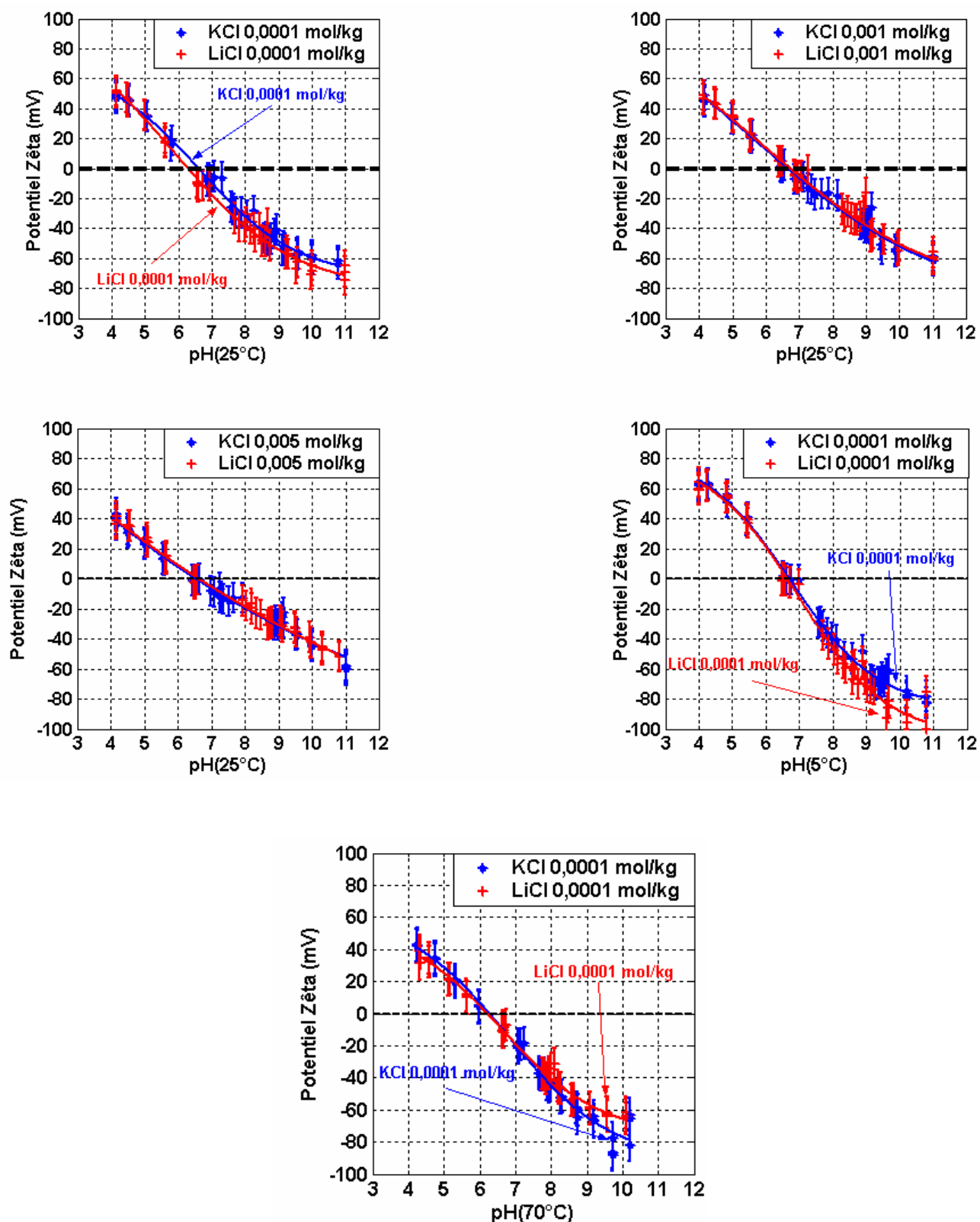


Figure IV.2 : Superposition des courbes de zétamétrie dans le cas de la ferrite de cobalt, à différentes concentrations en KCl et LiCl, à 5°C (10^{-4} mol.kg $^{-1}$), 25°C (10^{-4} mol.kg $^{-1}$, 10^{-3} mol.kg $^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ mol.kg $^{-1}$) et 70°C (10^{-4} mol.kg $^{-1}$).

Dans la suite de l'étude, **les ions lithium sont considérés comme des ions indifférents vis-à-vis de la surface des trois poudres étudiées**, au même titre que les ions potassium, c'est-à-dire qu'ils n'ont **aucun effet sur le potentiel zêta et le point isoélectrique des oxydes étudiés**. Cette hypothèse est cohérente avec les travaux de Deshon et Frattini [86] qui montrent également que les ions lithium n'ont pas d'effet spécifique sur les propriétés de surface de la zircone (ZrO_2).

IV.1.2.a) Calcul des pK de surface de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4 à partir des courbes de zétamétrie

Dans le chapitre V, l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH est modélisée. Pour cela, il est nécessaire de connaître, les valeurs des pK de surface des oxydes étudiés ainsi que le nombre de sites par unité de surface. Les calculs présentés ci-dessous permettent d'obtenir les pK de surface à 5, 25 et 70°C [151]. Les pK obtenus à 25°C sont comparés à ceux calculés au moyen des courbes de titrage acide-base à 25°C (chapitre III, paragraphe III.2.7).

Principe de calcul des pK de surface

Dans le modèle de Grahame, nous supposons qu'il n'y a pas de charge dans le plan interne d'Helmholtz (PIH) (chapitre II) et que la charge de surface σ_0 est égale, en valeur absolue, à la charge dans la couche diffuse σ_d : $\sigma_0 = -\sigma_d$. Cette égalité revient en fait à se placer dans les conditions du modèle de Gouy et Chapman (chapitre II). Nous considérons également que le plan de cisaillement (PC) est confondu avec le plan externe d'Helmholtz (PEH). Le résultats de ces approximation conduit à :

$$\text{(E IV.1)} \quad \Psi_0 = \zeta = \Psi_d$$

Nous utilisons l'expression (E II.41), établie au chapitre II (paragraphe II.2.3) pour exprimer l'égalité $\sigma_0 = -\sigma_d$ [152] :

(E IV.2)

$$\sigma_0 = B([M - OH_2^+] - [M - O^-]) = -\sigma_d = -\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_r kT N_A 10^3 (C_f + 10^{-pH} + 10^{pH-pK_e})} \sinh\left(-\frac{e\zeta}{2kT}\right) \quad (C.m^{-2})$$

Le nombre total de sites fonctionnels, N_T , à la surface des particules est donné par la relation suivante :

$$(E IV.3) \quad N_T = B([M - OH_2^+] + [M - OH] + [M - O^-]) \quad (C.m^{-2})$$

Lorsque la surface est chargée positivement, la concentration des sites $M - O^-$ est négligeable devant celle des sites $M - OH_2^+$. Ceci permet donc d'approcher une valeur de la concentration $[M - OH_2^+]$, donnée par le rapport $\frac{\sigma_d}{B}$. Dans ce cas, la concentration en sites M-OH tend vers $\frac{N_T - |\sigma_d|}{B}$ [141,142]. B est définie au paragraphe II.2.3. Le même raisonnement est utilisé lorsque la surface est chargée négativement.

Les fractions de sites ionisés positifs (α_+) et négatifs (α_-) sont calculées au moyen des expressions suivantes :

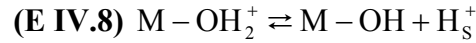
$$(E IV.4) \quad \alpha_+ = \frac{\sigma_d}{N_T} \quad \text{et} \quad (E IV.5) \quad \alpha_- = -\frac{\sigma_d}{N_T}$$

Les constantes d'équilibre K_+ et K_- peuvent donc s'écrire, pour un modèle 2-pK monosite (chapitre II, paragraphe II.2.1.a), de la façon suivante :

$$(E IV.6) \quad K_+ = \frac{[M - OH][H^+]}{[M - OH_2^+]} \exp\left[-\frac{e\Psi_0}{kT}\right] = \left(\frac{1 - \alpha_+}{\alpha_+}\right) [H^+] \exp\left[-\frac{e\zeta}{kT}\right] = Q_+ \exp\left[-\frac{e\zeta}{kT}\right]$$

$$(E IV.7) \quad K_- = \frac{[M - O^-][H^+]}{[M - OH]} \exp\left[-\frac{e\Psi_0}{kT}\right] = \left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right) [H^+] \exp\left[-\frac{e\zeta}{kT}\right] = Q_- \exp\left[-\frac{e\zeta}{kT}\right]$$

K_+ et K_- correspondent respectivement aux équilibres (E IV.8) et (E IV.9) :



pK_+ et pK_- sont donnés ci-dessous :

$$(E\ IV.10) \quad pK_+ = pH + \log\left(\frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+}\right) + \frac{e\zeta}{2,3kT} = pQ_+ + \frac{e\zeta}{2,3kT}$$

$$(E\ IV.11) \quad pK_- = pH - \log\left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right) + \frac{e\zeta}{2,3kT} = pQ_- + \frac{e\zeta}{2,3kT}$$

où Q_+ et Q_- sont les constantes d'équilibre apparentes et $\alpha_{+/-}$ la fraction de sites ionisés.

Les valeurs numériques de pK_+ et pK_- sont obtenues en traçant la droite $pQ_+ = pH + \log\left[\frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+}\right]$ (ou $pQ_- = pH - \log\left[\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right]$) en fonction respectivement de α_+ (ou de α_-) puis en extrapolant à $\alpha = 0$.

Résultats

Un exemple de la variation des constantes d'équilibre apparentes, pQ_+ et pQ_- , en fonction de la fraction de sites ionisés est donné Figure IV.3 dans le cas de la ferrite de cobalt. La densité de sites de surface N_T est obtenue à partir de l'exploitation des titrages acide-base (chapitre III, paragraphe III.2.7 et Annexe 6).

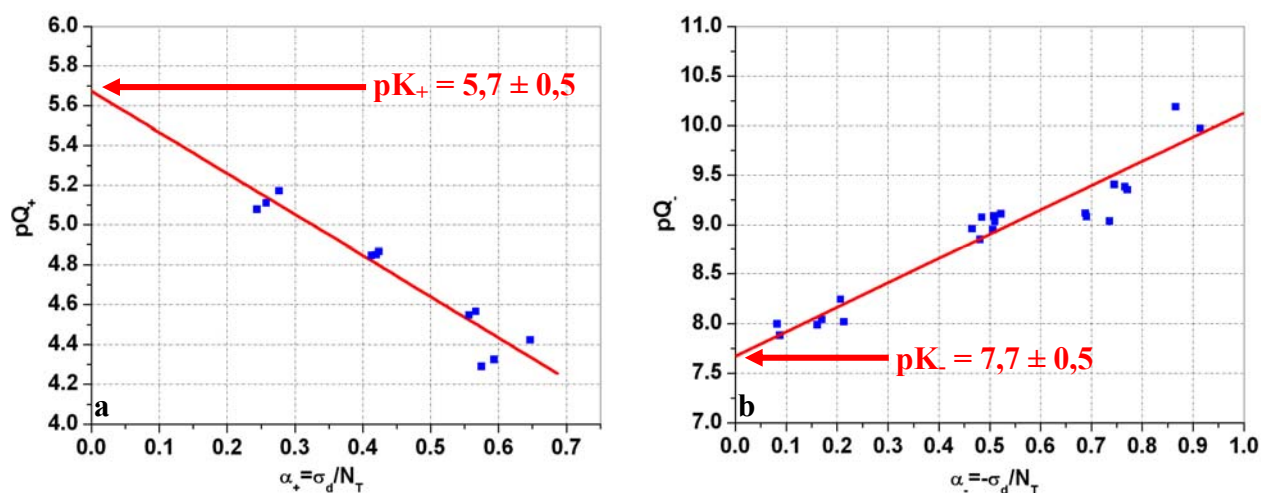


Figure IV.3 : Détermination des constantes de réaction K_+ (a) et K_- (b) dans le cas de la ferrite de cobalt, en milieu $KCl\ 10^{-3}\ mol.kg^{-1}$, à $25^\circ C$. pQ_+ et pQ_- correspondent aux constantes d'équilibre apparentes. $\alpha_{+/-}$ représente la fraction de sites positifs ou négatifs ionisés.

Les Tableau IV.I et IV.II rassemblent les valeurs des pK déterminées pour les trois oxydes étudiés.

Tableau IV.1 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des pK de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite obtenus par titrage acide-base (25°C, milieu KCl 10⁻² mol.kg⁻¹) et zétamétrie (5, 25 et 70°C, milieu KCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹). Les pK de la littérature à 25°C sont également rapportés [153]. L'incertitude sur les valeurs des pK obtenues par zétamétrie est estimée à ± 0,5.

Phase	Température (°C)	titrage acide-base (KCl 10 ⁻² mol.kg ⁻¹)		Zétamétrie (KCl 10 ⁻⁴ mol.kg ⁻¹)		Littérature	
		pK ₊	pK ₋	pK ₊	pK ₋	pK ₊	pK ₋
CoFe ₂ O ₄	5	-	-	6,1	7,5	-	-
	25	5,4	7,8	5,7	7,7	5,2	8,6
	70	-	-	4,7	7,8	-	-
NiFe ₂ O ₄	5	-	-	6,2	9,0	-	-
	25	6,0	10,1	6,7	8,9	5,0	8,0
	70	-	-	7,1	9,1	-	-
Fe ₃ O ₄	5	-	-	-	-	-	-
	25	5,4	8,2	7,4	7,2	5,8	8,4
	70	-	-	-	-	-	-

Tableau IV.2 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des pK de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite obtenus par zétamétrie (5, 25, 70°C, milieu LiCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹). Les pK de la littérature sont également rapportés [153]. L'incertitude sur les valeurs des pK obtenues par zétamétrie est estimée à ± 0,5.

Phase	Température (°C)	Zétamétrie (LiCl 10 ⁻⁴ mol.kg ⁻¹)		Littérature	
		pK ₊	pK ₋	pK ₊	pK ₋
CoFe ₂ O ₄	5	6,1	7,9	-	-
	25	5,7	7,5	5,2	8,6
	70	4,5	7,5	-	-
« NiFe ₂ O ₄ »	5	5,7	8,1	-	-
	25	7,3	7,4	5,0	8,0
	70	7,3	9,5	-	-
Fe ₃ O ₄	5	-	-	-	-
	25	5,0	7,8	5,8	8,4
	70	-	-	-	-

Les pK de la ferrite de cobalt obtenus par zétamétrie et titrage acide-base sont similaires. Par contre, nous observons des écarts de pK sur le système ferrite de nickel, attribuables à l'instabilité thermodynamique de cet oxyde mise en évidence dans le chapitre III (Annexe 2). Les valeurs des pK de la magnétite sont également cohérentes entre les différentes techniques sauf pour le pK_+ , obtenu par zétamétrie en milieu KCl à 25°C. Des problèmes d'encrassements répétés de la cellule de mesure dans ce milieu n'ont pas permis de confirmer cette valeur. D'une manière générale, les pK. obtenus dans cette étude sont plus bas que ceux issus de la littérature.

Dans la suite, les valeurs des pK obtenues par titrage acide-base seront utilisées par défaut à 25°C. A 5 et 70°C, ce seront les valeurs déduites des courbes de zétamétrie qui seront employées.

IV.1.3 Influence de la température sur le point isoélectrique de $CoFe_2O_4$, et « $NiFe_2O_4$ »

Le point isoélectrique de la ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) diminue lorsque la température augmente de 5 à 70°C (Figure IV.4). Les valeurs numériques des PIE ainsi que les courbes de zétamétrie sont données en Annexe 10.

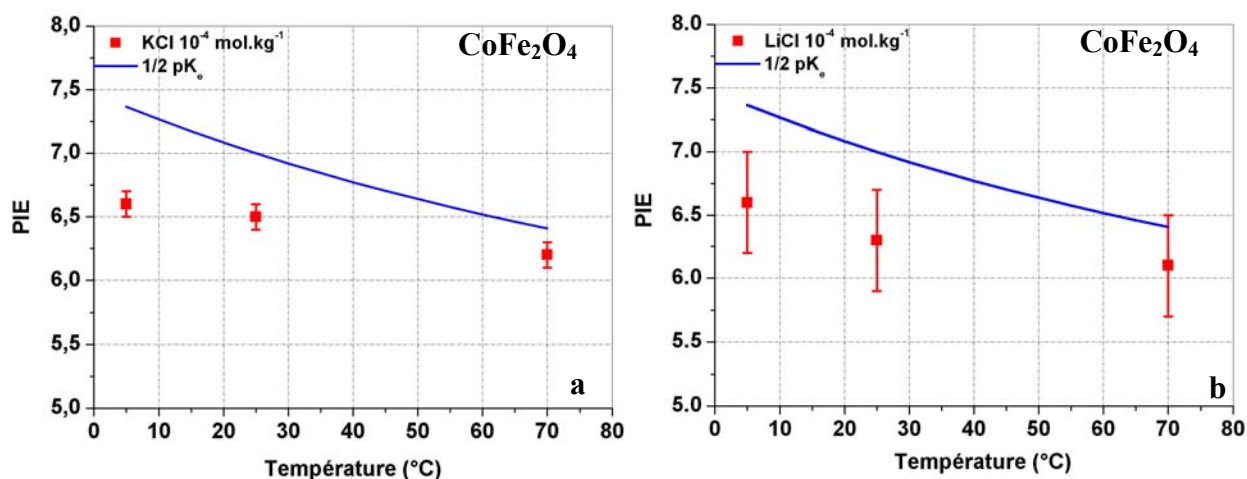


Figure IV.4 : Influence de la température (5, 25 et 70°C) sur le pH de neutralité de l'eau ($1/2 pK_e$) et sur le point isoélectrique de la ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) : a) en milieu KCl $10^{-4}\ mol.kg^{-1}$ et b) en milieu LiCl $10^{-4}\ mol.kg^{-1}$.

Le manque de données bibliographiques sur l'évolution du PIE en température ne nous permet pas d'effectuer de comparaison. Par contre, il est possible d'effectuer un parallèle

avec des données de zétamétrie obtenues entre 25 et 250°C sur la zircone (ZrO_2) [77] (Figure II.12) : le point isoélectrique de ZrO_2 et de la ferrite de cobalt diminue lorsque la température augmente. De plus, entre 5 et 70°C, $|1/2 \text{pK}_e - \text{PZC}|$ diminue lorsque la température augmente. Cette évolution est également observée avec le PZC (paragraphe IV.2). Ce comportement indique que l'affinité des protons par rapport aux hydroxyles pour la surface de la ferrite de cobalt augmente avec la température ce qui a pour conséquence d'augmenter le pH de la solution.

Le point isoélectrique du système ferrite de nickel augmente lorsque la température augmente (Figure IV.5).

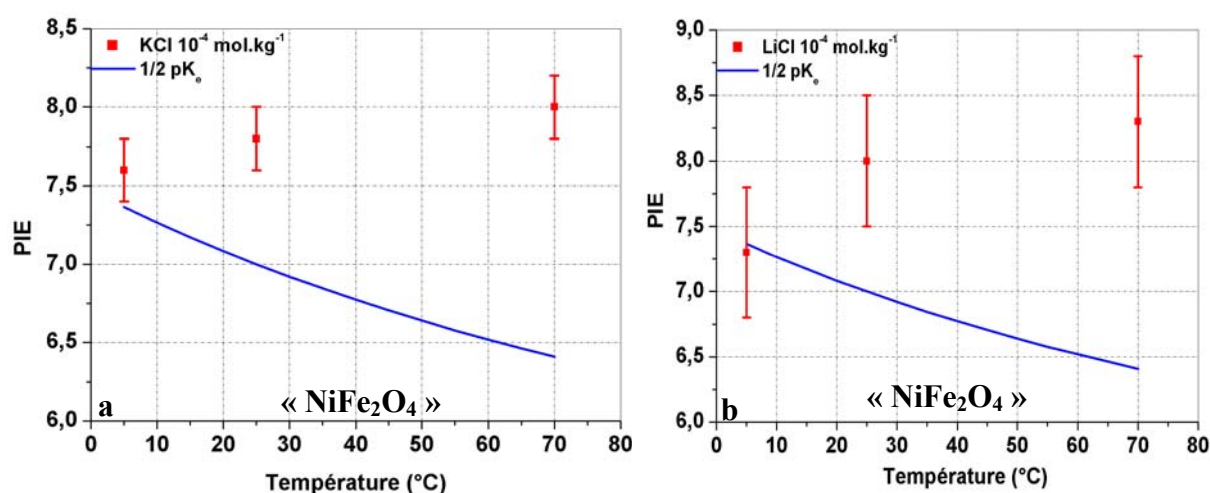


Figure IV.5 : Influence de la température (5, 25 et 70°C) sur le pH de neutralité de l'eau ($1/2 \text{pK}_e$) et sur le point isoélectrique du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») :a) en milieu $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$ et b) en milieu $\text{LiCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$.

L'augmentation du PIE avec la température est contraire à ce qui est attendu. Ce comportement est attribuable à la modification de la surface lors des essais (chapitre III, paragraphe III.3.4). Les cinétiques de dissolution du nickel et de transformation de phase ferrite de nickel (NiFe_2O_4) → hématite (Fe_2O_3) dépendent de la température [157]. Par conséquent, à 5°C ces réactions sont beaucoup plus lentes qu'à 70°C, ce qui explique l'augmentation du point isoélectrique lorsque la température augmente.

IV.1.4 Influence des borates sur le potentiel zêta et le point isoélectrique de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4

IV.1.4.a) Influence des borates sur le potentiel zêta de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4

A un pH donné, plus la concentration en borates augmente et plus le potentiel zêta diminue. Cette tendance est observée sur les trois oxydes étudiés, aussi bien en milieu KCl que LiCl, à 25 et 70°C. La Figure IV.6 présente uniquement cet effet sur la ferrite de cobalt. Il est similaire sur le système ferrite de nickel et la magnétite (Annexe 11).

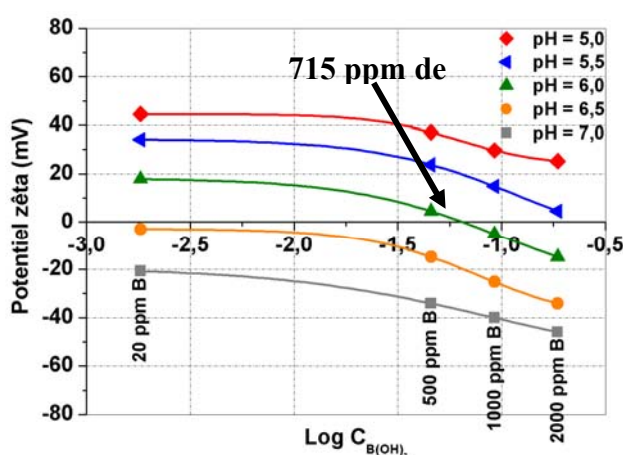


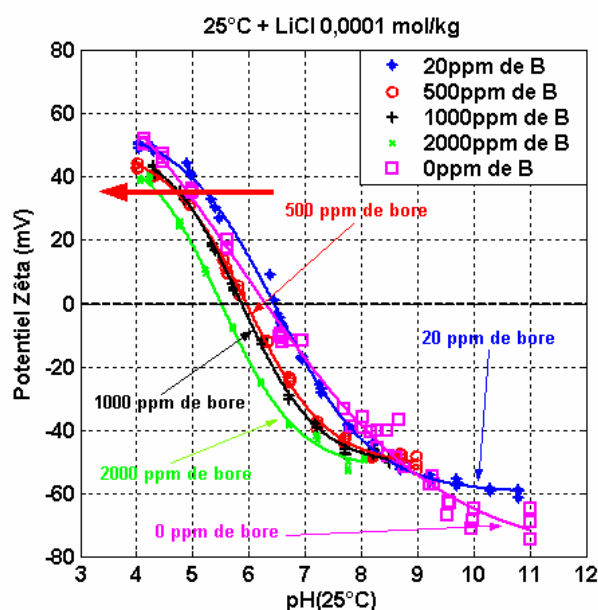
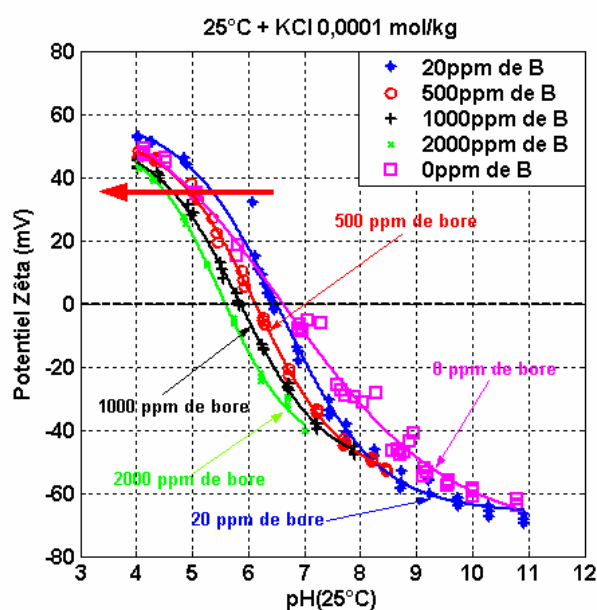
Figure IV.6 : Influence des borates sur le potentiel zêta de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), à 25°C, à différents pH : 5,0 ; 5,5 ; 6,0 ; 6,5 et 7,0. Le sel de fond est du KCl à $10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$. $C_{\text{B(OH)}_3}$ (mol.L^{-1}) représente la concentration en acide borique.

Cette évolution montre, dans les conditions de l'étude, qu'à tout pH inférieur au point isoélectrique, il est possible d'inverser le signe du potentiel zêta en ajoutant une quantité suffisante en ions borate. Par exemple, dans le cas de la ferrite de cobalt (Figure IV.6), à pH 6,0, il faut ajouter 715 ppm de bore pour que le signe du potentiel zêta devienne négatif. Plus le pH de départ est acide et plus la concentration élémentaire en bore à introduire est importante. L'aptitude d'une espèce à changer le signe du potentiel zêta à partir d'une certaine concentration est la signature caractéristique que cette dernière a une affinité particulière avec la surface pour y former des complexes de sphère interne [53].

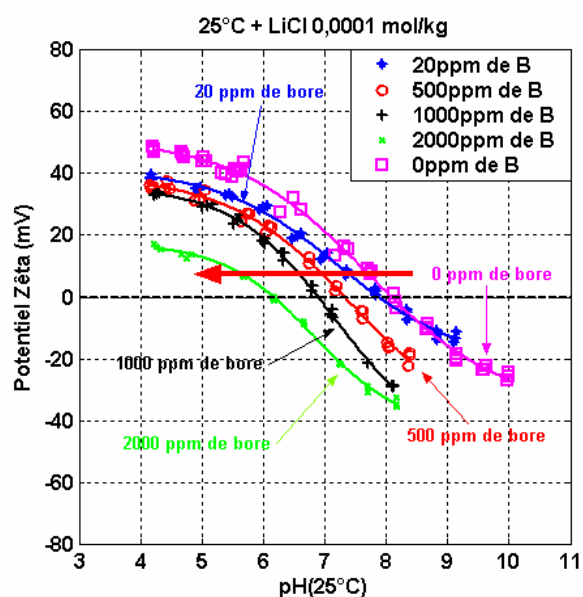
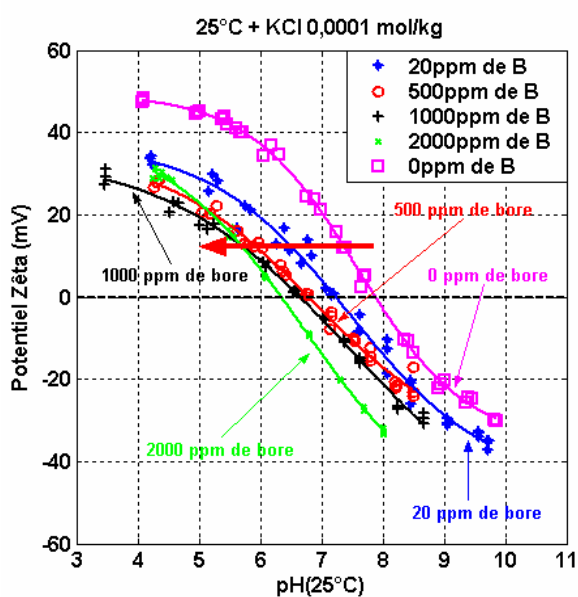
IV.1.4.b) Influence des borates sur le point isoélectrique de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4 à 25°C

La présence de borates diminue également le point isoélectrique de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en borates est importante (Figure IV.7).

Ferrite de cobalt



Système ferrite de nickel



Magnétite

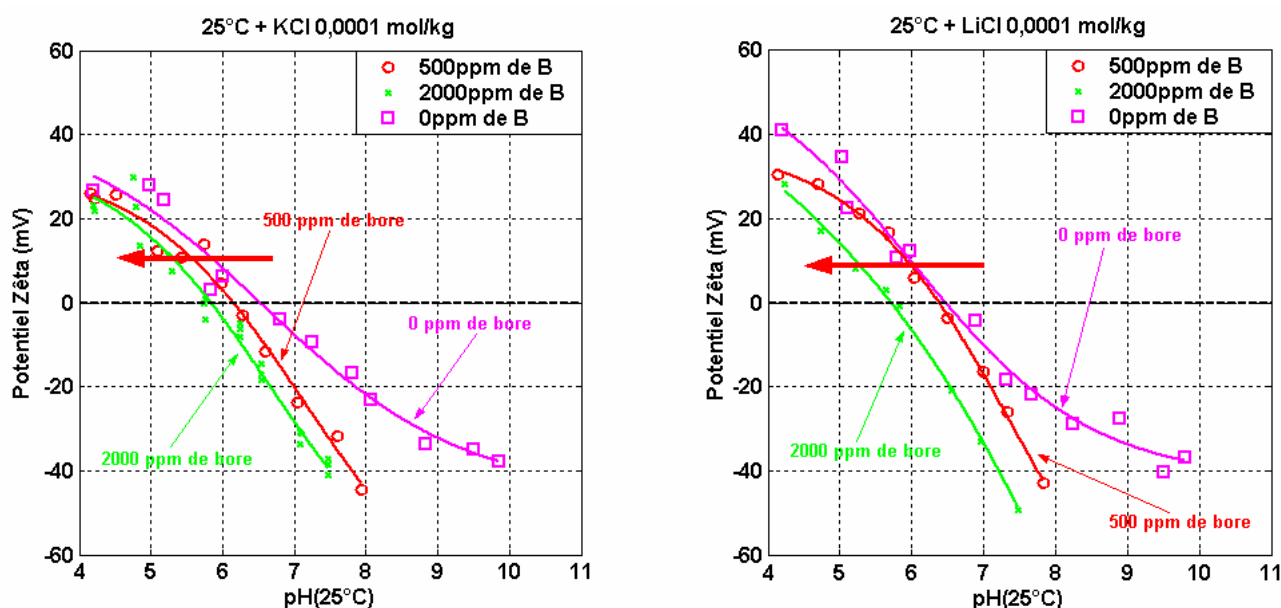


Figure IV.7 : Influence des borates sur le point isoélectrique de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite, à 25°C, en présence de KCl (10^{-4} mol.kg $^{-1}$) et de LiCl (10^{-4} mol.kg $^{-1}$). Dans le cas de la ferrite de cobalt, le pH de départ est de 4 et le pH final est entre 7 et 11. Il est ajusté avec du KOH (0,1 mol.kg $^{-1}$ ou 1 mol.kg $^{-1}$) en présence de KCl et LiOH (0,1 mol.kg $^{-1}$ ou 1 mol.kg $^{-1}$) en présence de LiCl. Pour le système ferrite de nickel et la magnétite, le pH de départ est entre 7 et 11 et celui d'arrivée est de 4. Il est ajusté avec du HCl (0,1 mol.kg $^{-1}$ ou 1 mol.kg $^{-1}$).

Ce type d'évolution est cohérent avec ce qui a déjà été observé sur ZrO $_2$ ainsi que sur la magnétite [106]. La diminution du point isoélectrique en présence de borates est la plus marquée sur la ferrite de nickel dont le PIE diminue de plus de 1,5 unités pH entre 0 et 2000 ppm de bore. Cette diminution est inférieure à 1 unité pH dans le cas de la ferrite de cobalt et de la magnétite (Figure IV.8 et Annexe 12).

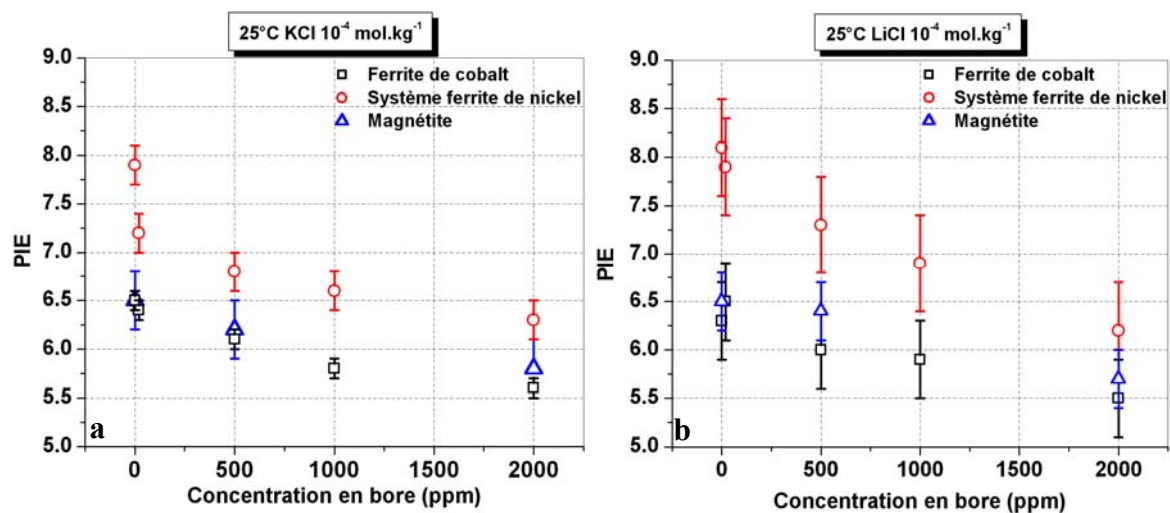
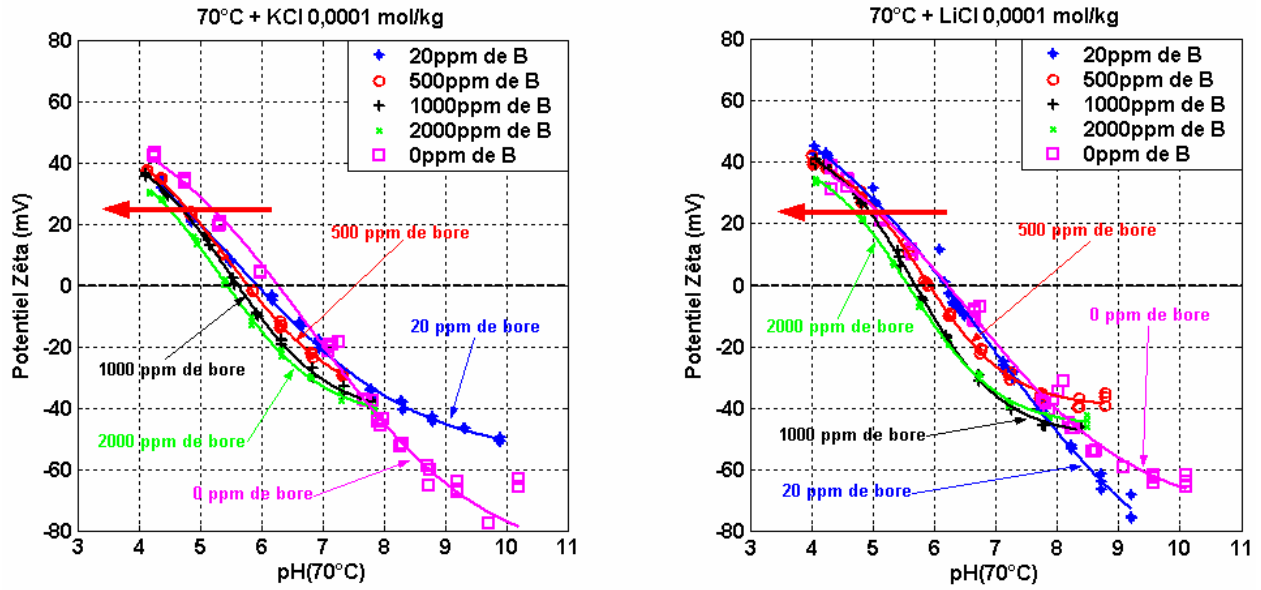


Figure IV.8 : Influence des borates sur le point isoélectrique de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite à 25°C : a) en milieu KCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹ et b) en milieu LiCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹.

IV.1.4.c) Influence des borates sur le point isoélectrique de CoFe₂O₄ et « NiFe₂O₄ » à 70°C

Les effets des borates à 70°C sont similaires à ceux observés à 25°C à savoir que plus leur concentration augmente et plus le point isoélectrique de l'oxyde diminue (Figure IV.9).

Ferrite de cobalt



Système ferrite de nickel

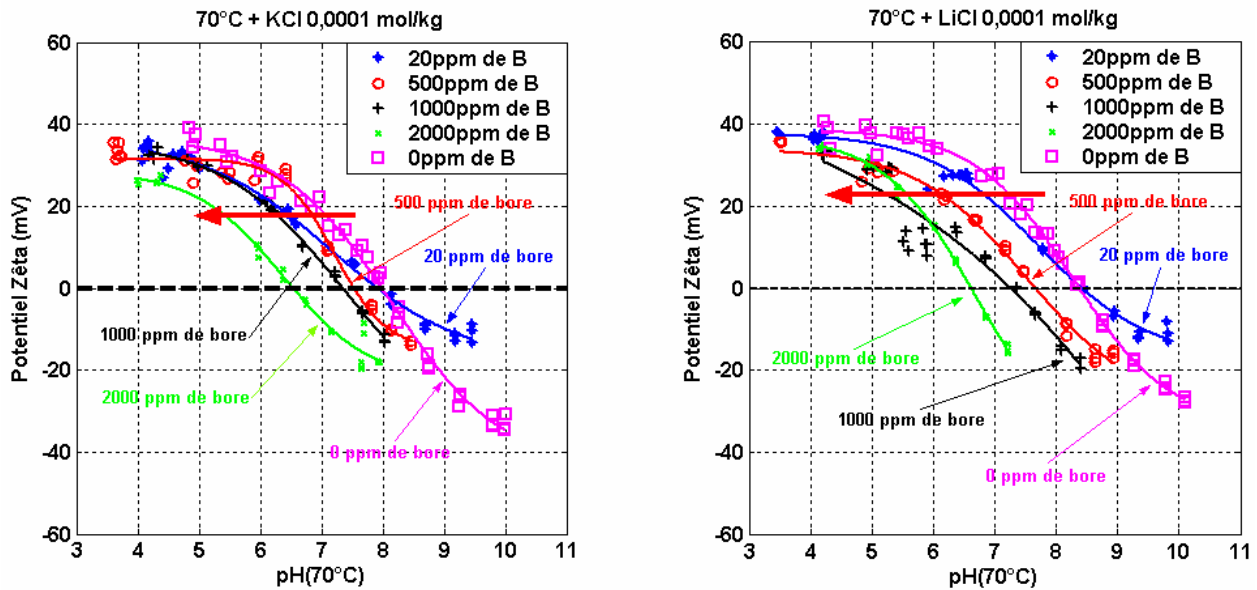


Figure IV.9 : Influence des borates sur le point isoélectrique de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite, à 70°C, en présence de KCl (10^{-4} mol.kg $^{-1}$) et de LiCl (10^{-4} mol.kg $^{-1}$). Dans le cas de la ferrite de cobalt, le pH de départ est de 4 et le pH final est entre 7 et 10. Il est ajusté par ajout de KOH (0,1 mol.kg $^{-1}$ ou 1 mol.kg $^{-1}$) en présence de KCl et LiOH (0,1 M ou 1 M) en présence de LiCl. Pour le système ferrite de nickel le pH de départ est entre 7 et 10 et celui d'arrivée est de 4. Il est ajusté par ajout de HCl (0,1 mol.kg $^{-1}$ ou 1 mol.kg $^{-1}$).

La Figure IV.10 permet de mieux apprécier la diminution du point isoélectrique de la ferrite de cobalt et du système ferrite de nickel en présence de borates. Les valeurs numériques du PIE sont données en Annexe 12.

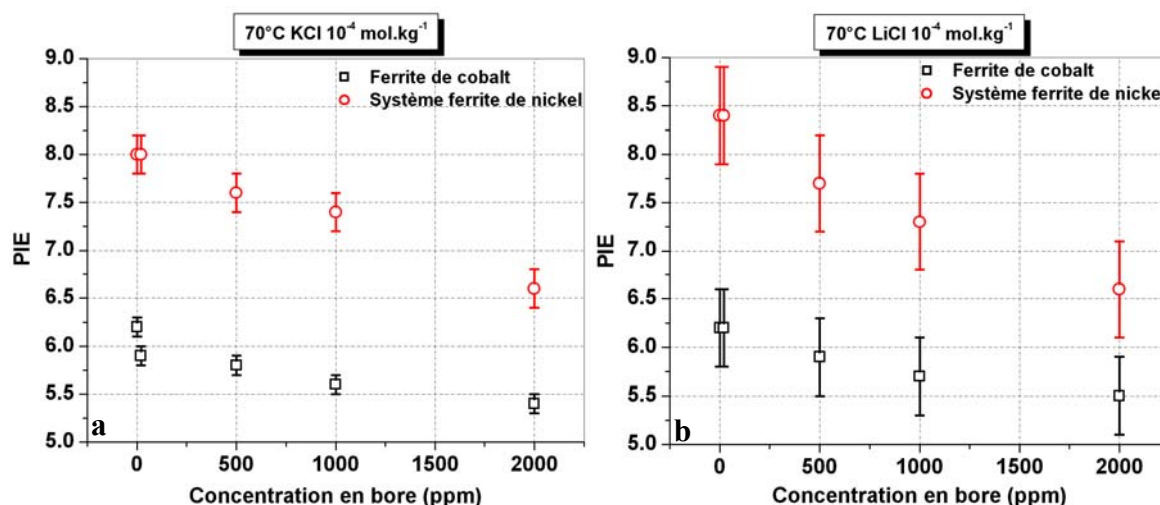


Figure IV.10 : Influence des borates sur le point isoélectrique de la ferrite de cobalt et du système ferrite de nickel à 70°C : a) en milieu KCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹ et b) en milieu LiCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹.

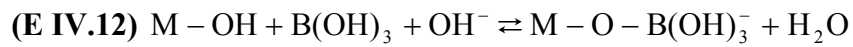
L'effet des borates sur les courbes de zétamétrie apparaît moins marquée à 70°C qu'à 25°C, notamment pour la ferrite de cobalt. De plus, la différence de point isoélectrique entre 0 et 2000 ppm de bore $\Delta(0-2000)$ semble légèrement diminuer de 25 à 70°C (Tableau IV.3).

Tableau IV.3 : Différence de PIE entre 0 et 2000 ppm de bore ($\Delta(0-2000)$) à 25 et 70°C en milieu KCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹ et LiCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹.

	Ferrite de cobalt $\Delta\text{PIE}(0-2000)$	Système ferrite de nickel $\Delta\text{PIE}(0-2000)$
25°C KCl	0,9	1,6
70°C KCl	0,8	1,4
25°C LiCl	0,8	1,9
70°C LiCl	0,7	1,8

IV.1.5 Détermination de la constante de complexation des borates à la surface de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4

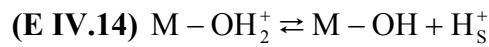
Les résultats expérimentaux précédents montrent un décalage du point isoélectrique de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite en présence de borates. Cet effet est le signe d'une adsorption spécifique de ces espèces à la surface des oxydes qui peut être décrite par la réaction de complexation de surface suivante, en supposant un complexe monodentate de type $\text{M}-\text{O}-\text{B}(\text{OH})_3^-$:



$$\text{(E IV.13)} \quad \text{avec, } K_B = \frac{[\text{M}-\text{O}-\text{B}(\text{OH})_3^-]}{[\text{M}-\text{OH}][\text{B}(\text{OH})_3][\text{OH}^-]} \exp\left[-\frac{e\Psi_0}{kT}\right]$$

K_B représente la constante de formation de ce complexe. Cette hypothèse implique que le bore établit une liaison de type covalente avec les groupes de surface. L'hypothèse d'un complexe de sphère interne monodentate a déjà été utilisée par Blesa et al [106] pour expliquer la diminution du point isoélectrique ainsi que du point de charge nulle en présence de borates.

Afin de compléter l'ensemble des mécanismes qui créent une charge à la surface du solide, il faut également prendre en compte les réactions de dissociation des groupes fonctionnels de surface :



$$\text{(E IV.15)} \quad K_+ = \frac{[\text{M}-\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{M}-\text{OH}_2^+]} \exp\left[-\frac{e\Psi_0}{kT}\right]$$

et,



$$\text{(E IV.17)} \quad K_- = \frac{[\text{M}-\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\text{M}-\text{OH}]} \exp\left[-\frac{e\Psi_0}{kT}\right]$$

La charge de surface σ_0 est de la forme :

$$(E\ IV.18) \ \sigma_0 = B([M - OH_2^+] - [M - O^-] - [M - O - B(OH)_3^-]) \ (C.m^{-2})$$

où $[M - O - B(OH)_3^-]$ représente la concentration en sites de surface $M - O - B(OH)_3^-$. Au point de charge nulle, σ_0 est nulle. En combinant les relations (E IV.13), (E IV.15), (E IV.17) et (E IV.18), la concentration en protons, $[H^+]$, dans la solution, est reliée à la concentration totale en acide borique ($[B]$ en $mol.L^{-1}$) introduite dans la solution par la relation suivante :

$$(E\ IV.19) \ [H^+]_{PZC}^2 = K_+ K_- + K_+ K_e K_B [B]$$

où K_e représente le produit ionique de l'eau. Connaissant K_+ , K_- et K_e , la pente de la droite $[H^+]_{PZC}^2 = f([B])$ permet de d'obtenir la constante de formation (K_B) du complexe $M - O - B(OH)_3^-$.

Résultats

Les graphiques $[H^+]_{PZC}^2 = f([B])$ à 25 et 70°C pour les trois oxydes étudiés en milieu KCl sont présentés dans la Figure IV.11. Le milieu LiCl est donné en Annexe 13.

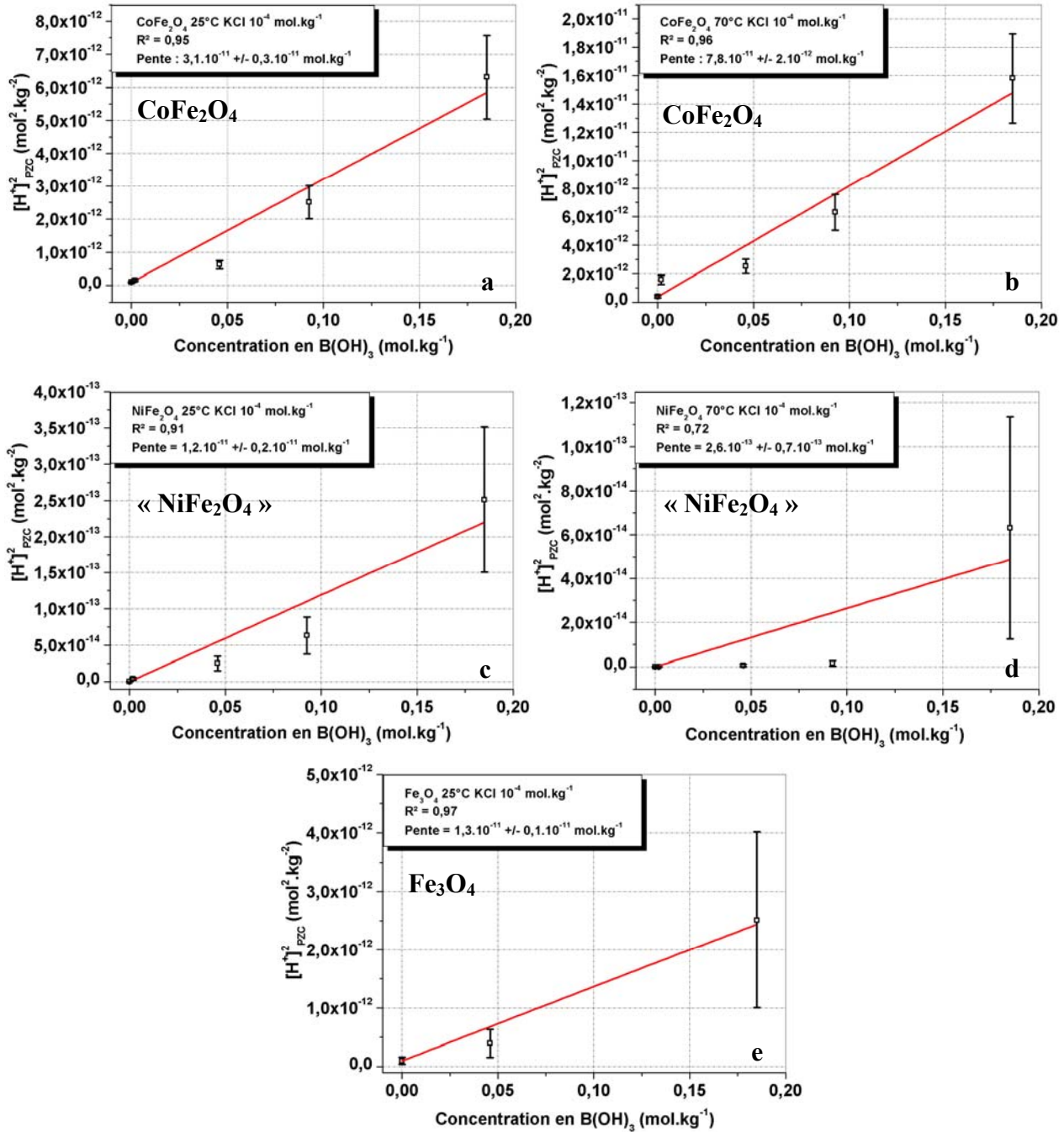
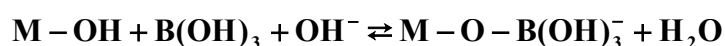


Figure IV.11 : Evolution de $[\text{H}^+]^2_{\text{PZC}}$ en fonction de la concentration totale en acide borique (B(OH)_3) introduite en solution : a) ferrite de cobalt à 25°C, en présence de $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$, b) ferrite de cobalt à 70°C, en présence de $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$, c) système ferrite de nickel à 25°C, en présence de $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$, d) système ferrite de nickel à 70°C, en présence de $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$ et e) magnétite à 25°C, en présence de $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$.

La variation de $[H^+]^2$ en fonction de la concentration en acide borique $B(OH)_3$ doit être linéaire selon la relation E IV.19. Les coefficients de régression linéaire (R^2) varient entre 0,98 et 0,72. Les coefficients les moins élevés correspondent au « système ferrite de nickel » du fait que cet oxyde est thermodynamiquement instable dans les conditions de l'étude (chapitre III, paragraphe III.3.4). Le Tableau IV.4 donne les valeurs numériques des constantes de formation (K_B) du complexe $M - O - B(OH)_3^-$ pour les trois oxydes étudiés.

Tableau IV.4 : Constante de formation (K_B) du complexe $M - O - B(OH)_3^-$ à la surface de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite, à 25 et 70°C en milieu $KCl\ 10^{-4}\ mol.kg^{-1}$ et $LiCl\ 10^{-4}\ M$. La réaction de complexation est rappelée ci-dessous :



Oxyde	$K_B\ 25^\circ C\ (mol^{-2}.kg^2)$	$K_B\ 70^\circ C\ (mol^{-2}.kg^2)$
KCl		
CoFe₂O₄	$7,8.10^8 \pm 0,5.10^8\ ^{(a)}$	$2,9.10^7 \pm 0,5.10^7$
« NiFe₂O₄ »	$1,2.10^8 \pm 0,5.10^8\ ^{(a)}$	$1,9.10^7 \pm 0,5.10^7$
Fe₃O₄	$3,2.10^8 \pm 0,5.10^8\ ^{(a)}$	-
LiCl		
CoFe₂O₄	$2,2.10^9 \pm 0,5.10^9$	$6,8.10^6 \pm 0,5.10^6$
« NiFe₂O₄ »	$3,4.10^9 \pm 0,5.10^9$	$3,5.10^7 \pm 0,5.10^7$
Fe₃O₄	$5,0.10^8 \pm 0,5.10^8$	-

(a) Calcul effectué en utilisant la constante de dissociation K_+ issue de l'exploitation des courbes de titrage acide-base (chapitre III, paragraphe II.2.7).

Ces valeurs seront utilisées dans le chapitre V afin de modéliser les courbes de zétamétrie.

IV.2 Titrage de masse et point de charge nulle de CoFe₂O₄, de «NiFe₂O₄ » et de Fe₃O₄. Influence de la température.

A notre connaissance, la mesure du point de charge nulle d'oxyde n'a encore jamais été effectuée au-delà de 290°C [87,88,86]. Nous avons réalisé pour la première fois des mesures de PZC par titrage de masse jusqu'à 320°C. L'évolution en température du point de

charge nulle (PZC) de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite est présentée sur la Figure IV.12. Les valeurs numériques sont données en Annexe 17.

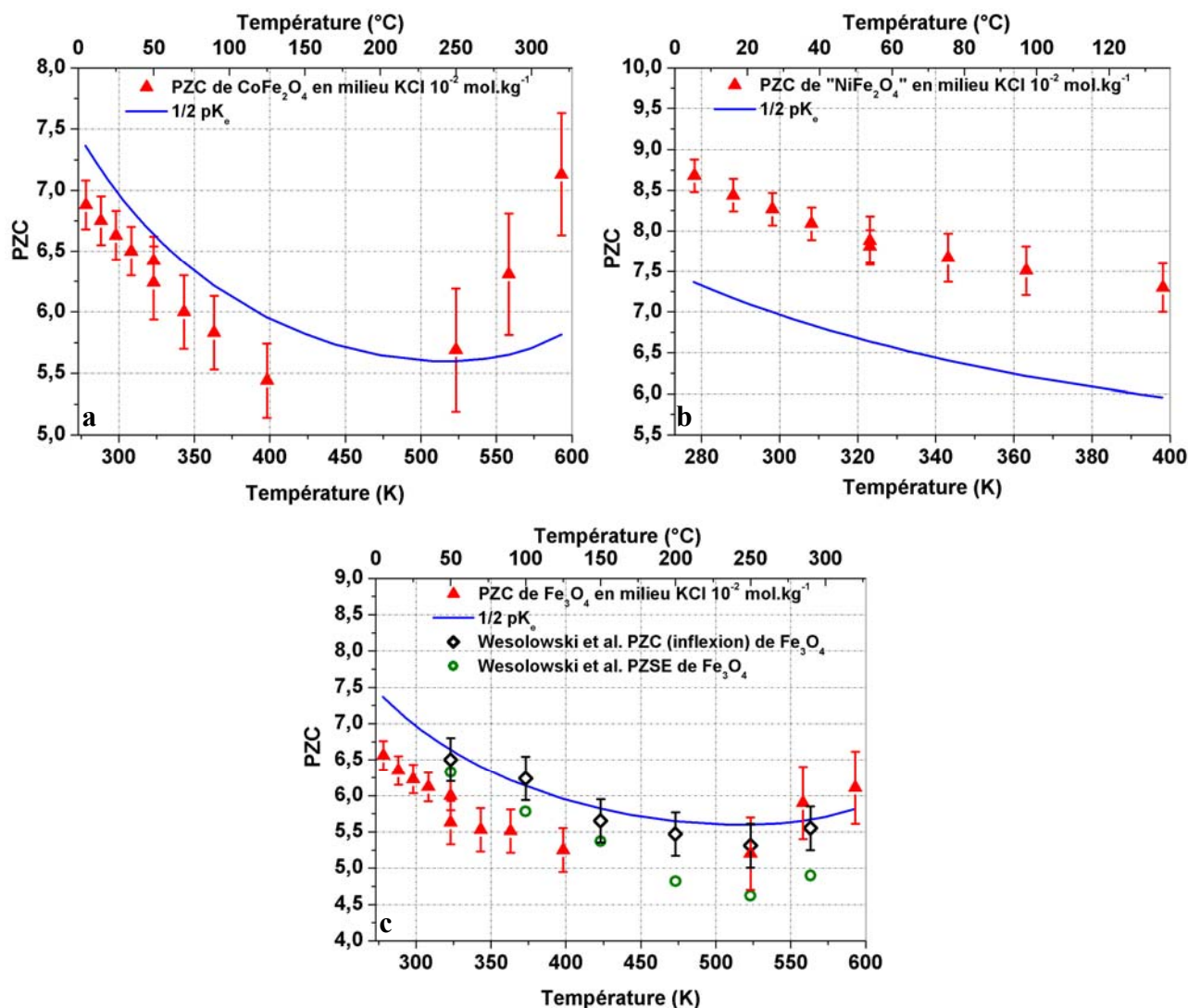


Figure IV.12 : Influence de la température sur le point de charge nulle (milieu $\text{KCl } 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$) : a) ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) de 5 à 320°C, b) système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») de 5 à 125°C et c) magnétite (Fe_3O_4) de 5 et 320°C. Le pH n'est pas fixé au départ. $1/2 \text{ pK}_e$ représente le pH de neutralité de l'eau. Dans le cas de la magnétite, les cercles et les losanges correspondent aux valeurs de point de charge nulle obtenues par Wesolowski [88] : PZC (inf) correspond au pH du point d'inflexion des courbes de titrage acide-base et PZSE au pH du point d'intersection des courbes de titrage à différentes concentrations en sel de fond.

Le pH de neutralité de l'eau ($\frac{1}{2} \text{pK}_e$) a été calculé en température au moyen des relations préconisées par *The International Association for the Properties of Steam* (Annexe 18).

Dans le cas de la ferrite de cobalt, il existe un excellent accord entre le PIE et le PZC de 5 à 70°C. Ce comportement est attendu dans la mesure où il n'y a aucune adsorption spécifique à la surface du solide. Les points de charge nulle de la magnétite en température sont en accord avec les travaux de Wesolowski et al. [88].

La variation du point de charge nulle en température de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et Fe_3O_4 , suit une évolution similaire à celle du pK_e de l'eau : lorsque ce dernier diminue, le PZC diminue et vice-versa. Dans le cas de la magnétite, la différence $|\frac{1}{2}\text{pK}_e - \text{PZC}|$ diminue lorsque la température augmente et se stabilise à une valeur de pH sensiblement égale à $\frac{1}{2} \text{pK}_e$. Pour la ferrite de cobalt la différence $|\frac{1}{2}\text{pK}_e - \text{PZC}|$ diminue lorsque la température augmente et au-delà de 250°C, elle augmente avec la température. Ces comportements indiquent que l'affinité des protons par rapport aux hydroxyles pour la surface de la magnétite et de la ferrite de cobalt augmente avec la température ce qui a pour conséquence d'augmenter le pH de la solution.

Pour le système ferrite de nickel, $|\frac{1}{2}\text{pK}_e - \text{PZC}|$ est constant sur toute la gamme de température étudiée et la surface conserve la même affinité pour les protons et les ions hydroxyles en température.

IV.3 Comparaison entre le point de charge nulle et le point isoélectrique de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et Fe_3O_4

Dans le cas de la ferrite de cobalt, le point de charge nulle et le point isoélectrique sont similaires à 5, 25 et 70°C aussi bien en milieu KCl que LiCl (Figure IV.13).

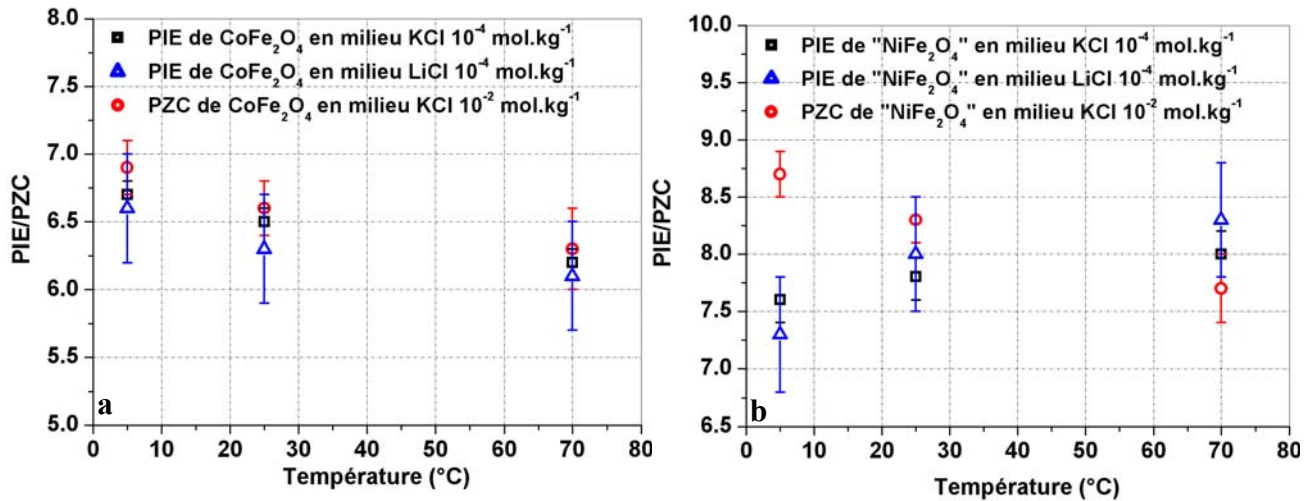


Figure IV.13 : Comparaison de l'évolution en fonction de la température du point de charge nulle et du point isoélectrique : a) de la ferrite de cobalt et b) du système ferrite de nickel. Les cercles correspondent au PZC, les carrés et les triangles au PIE.

A 25°C, il y a également similitude entre le point de charge nulle et le point isoélectrique (en milieu KCl et LiCl) de la magnétite (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Valeurs du point isoélectrique (milieu KCl et LiCl) et du point de charge nulle (KCl) de la magnétite à 25°C.

25°C	PIE KCl 10 ⁻⁴ mol.kg ⁻¹	PIE LiCl 10 ⁻⁴ mol.kg ⁻¹	PZC KCl 10 ⁻² mol.kg ⁻¹
Fe ₃ O ₄	6,5 ± 0,1	6,3 ± 0,4	6,2 ± 0,2

Cette constatation va dans le sens de ce qui a été avancé dans l'étude bibliographique (chapitre II), à savoir qu'en l'absence de réaction spécifique entre les ions du sel de fond et la surface des oxydes, PIE = PZC (paragraphe II, chapitre II.2.3). C'est une confirmation que les ions lithium sont indifférents vis-à-vis de la surface au même titre que les ions potassium.

L'instabilité de la ferrite de nickel (chapitre III.3.4 et Annexe 2) se traduit d'une part par des valeurs différentes entre le point de charge nulle et le point isoélectrique et d'autre part par une évolution contraire du PIE et du PZC en fonction de la température (Figure IV.13).

V Modélisation des courbes de zétamétrie et du point de charge nulle en fonction de la température

V.1 Modélisation des courbes de zétamétrie de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4

Le modèle thermodynamique mis décrit par Revil et Glover [152] est utilisé dans ce chapitre afin de modéliser les courbes de zétamétrie. Il permet de modéliser les effets du pH, de la température et de la force ionique, sur le potentiel zêta de solides. Nous l'avons modifié en y intégrant l'effet des borates sur le potentiel zêta et le point isoélectrique des oxydes étudiés.

V.1.1 Description du modèle de Revil et Glover

L'ion lithium est considéré comme un ion indifférent vis-à-vis de la surface des solides. Ceci est justifié par nos résultats expérimentaux qui montrent que ce dernier n'a pas d'effet sur le point isoélectrique des oxydes étudiés. Par contre, nous avons montré que les borates s'adsorbent spécifiquement à la surface des oxydes et forment un complexe de sphère interne. Enfin, nous considérerons qu'il n'y a pas de charge au plan interne d'Helmholtz (modèle de Grahame chapitre II, paragraphe II.2.2.d) et que le plan externe d'Helmholtz est confondu avec le plan de cisaillement. Ces hypothèses permettent d'utiliser la relation (E II.41) du chapitre II, paragraphe II.2.3 qui est réécrite de la façon suivante afin de prendre en compte la présence de borates en solution :

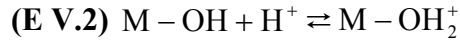
(E V.1)

$$\sigma_0 = B([M - \text{OH}_2^+] - [M - \text{O}^-]) = -\sigma_d = -\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_r k_b T N_A 10^3 (C_f + C_a + 10^{-\text{pH}} + 10^{\text{pH}-\text{pK}_e} + K_a^{\text{bore}} C_{\text{B(OH)}_3}^b 10^{\text{pH}})} \cdot \sinh\left(-\frac{e\zeta}{2k_b T}\right)$$

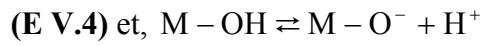
où C_f (mol.L^{-1}) la concentration en sel de fond, C_a (mol.L^{-1}) la concentration en acide (ou en base selon le pH) ajouté, K_a^{bore} la constante de dissociation de l'acide borique en solution et $C_{\text{B(OH)}_3}^b$ (mol.L^{-1}) la concentration totale d'acide borique introduite en solution.

N.B : Imposer $\sigma_0 = -\sigma_d$ revient en fait à se placer dans la configuration du modèle de Gouy et Chapman (chapitre II, paragraphe II.2.2.d).

La charge à la surface de l'oxyde est décrite par le modèle 2-pK monosite dont les équilibres sont rappelés ci-dessous :



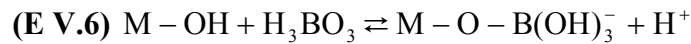
$$(E\ V.3) \text{ avec, } K_{(+)} = \frac{\Gamma_{M-OH_2^+}^0}{\Gamma_{M-OH}^0 C_{H^+}^b} \exp\left[\frac{e\zeta}{kT}\right] (\text{mol}^{-1} \cdot L)$$



$$(E\ V.5) \text{ avec, } K_{(-)} = \frac{\Gamma_{M-O^-}^0 C_{H^+}^b}{\Gamma_{M-OH}^0} \exp\left[\frac{-e\zeta}{kT}\right] (\text{mol} \cdot L^{-1})$$

où $\Gamma_{M-OH_2^+}^0$, $\Gamma_{M-O^-}^0$ et Γ_{M-OH}^0 représentent respectivement la densité de sites $M-OH_2^+$, $M-O^-$ et $M-OH$ à la surface et $C_{H^+}^b$ la concentration en protons dans la solution.

Les borates sont supposés former des complexes de sphère interne de type monodentate à la surface des oxydes :



$$(E\ V.7) \text{ avec, } K_B' = \frac{\Gamma_{M-O-B(OH)_3^-}^0 C_{H^+}^b}{\Gamma_{M-OH}^0 C_{B(OH)_3}^b} \exp\left[\frac{-e\zeta}{kT}\right]$$

La réaction (E V.6) ci-dessus est équivalente à l'équation (E IV.12), établie au chapitre IV, paragraphe IV.1.5. K_B' représente la constante de formation du complexe monodentate de surface $M-O-B(OH)_3^-$, $\Gamma_{M-O-B(OH)_3^-}^0$ la densité de sites de surface $M-O-B(OH)_3^-$. La constante K_B' est calculée à partir de la constante K_B obtenue expérimentalement dans le chapitre IV, Tableau IV.4.

$$(E\ V.8) \ K'_B = K_B K_e$$

où K_e représente le produit ionique de l'eau. Dans la suite de la modélisation des courbes de zétamétrie, la réaction de déprotonation des sites de surface -OH est considérée comme le « sens positif ». Par conséquent, pK_+ , qui correspond à la réaction de protonation des groupes fonctionnels -OH, sera négatif et pK_- , qui correspond à la réaction de déprotonation des groupes fonctionnels -OH, sera positif. La charge de surface (σ_0) s'écrit [152] :

$$(E\ V.9) \ \sigma_0 = e \left(\Gamma_{M-OH_2^+}^0 - \Gamma_{M-O^-}^0 - \Gamma_{M-O-B(OH)_3}^0 \right)$$

La combinaison de (E V.3), (E V.5), (E V.7) et (E V.9) permet à Revil et Glover [152] d'obtenir une nouvelle expression de σ_0 en $C.m^{-2}$:

$$(E\ V.10) \ \sigma_0 = e\Gamma_s^0 \frac{K_{(+)}C_{H^+}^b \exp\left[\frac{-e\zeta}{kT}\right] - \frac{K_{(-)}}{C_{H^+}^b} \exp\left[\frac{e\zeta}{kT}\right] - \frac{K'_B}{C_{H^+}^b} C_{B(OH)_3}^b \exp\left[\frac{e\zeta}{kT}\right]}{1 + K_{(+)}C_{H^+}^b \exp\left[\frac{-e\zeta}{kT}\right] + \frac{K_{(-)}}{C_{H^+}^b} \exp\left[\frac{e\zeta}{kT}\right] + \frac{K'_B}{C_{H^+}^b} C_{B(OH)_3}^b \exp\left[\frac{e\zeta}{kT}\right]}$$

où Γ_s^0 représente la densité de sites totale à la surface. Cette équation permet de prendre en compte l'effet des borates à la surface du solide. L'application de la condition d'électroneutralité dans l'interface ($\sigma_0 = -\sigma_d$) aboutit à la relation F(X) suivante :

$$(E\ V.11)$$

$$F(X) = \sqrt{\frac{8\epsilon_0\epsilon_r k_b TN_A 1000 (C_f + C_a + 10^{-pH} + 10^{pH-pK_e} + K_a^{bore} C_{B(OH)_3}^b 10^{pH})}{2e\Gamma_s^0}} \cdot \left(X - \frac{1}{X}\right).$$

$$(1 + K_{(+)} 10^{-pH} X^2 + K_{(-)} 10^{pH} X^{-2} + K'_B 10^{pH} C_{B(OH)_3}^b X^{-2}) + K_{(+)} 10^{-pH} X^2 - K_{(-)} 10^{pH} X^{-2} - K'_B 10^{pH} C_{B(OH)_3}^b X^{-2}$$

$$(E\ V.12) \text{ avec } X = \exp\left[-\frac{e\zeta}{2kT}\right]$$

Dans les conditions de l'étude, l'équation $F(X) = 0$ n'a qu'une seule solution. Celle-ci est obtenue au moyen du logiciel Matlab 6.5. La méthode et les algorithmes utilisés pour cela sont donnés dans les références [154,155]. L'utilisation de la valeur de X pour laquelle $F(X)=0$ dans l'équation (E V.12) permet de calculer la valeur du potentiel zêta à un pH donné. Un exemple d'allure de la fonction $F(X)$ est donné Figure V.1 dans le cas de la ferrite de cobalt.

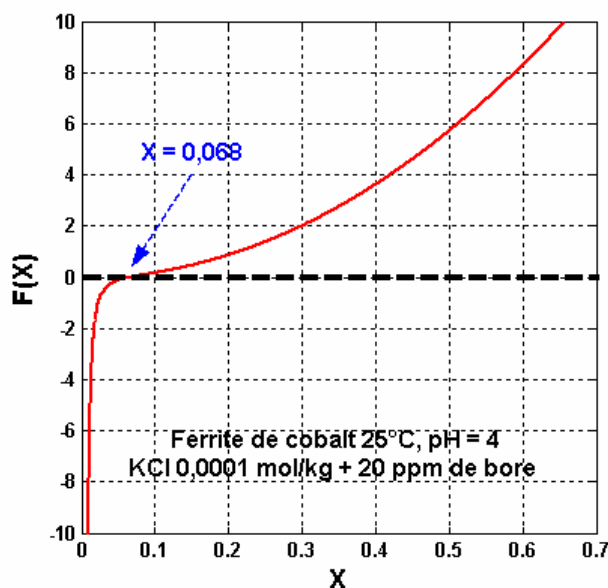


Figure V.1 : Evolution de $F(X)$ en fonction de X dans le cas de la ferrite de cobalt à 25°C, à pH 4 dans un milieu contenant $KCl\ 10^{-4}\ mol.kg^{-1}$ et 20 ppm de bore. Dans ces conditions, $F(X)$ s'annule pour $X = 0,068$.

Cette opération est répétée à plusieurs pH afin obtenir une courbe de zétamétrie complète. En l'absence d'acide borique, $C_{B(OH)_3}^b$ est nulle et $F(X)$ prend la forme ci-dessous :

$$(E\ V.13) \ F(X) = \frac{\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_r k T N_A 1000 (C_f + C_a + 10^{-pH} + 10^{pH-pK_e})}}{2e\Gamma_s^0} \cdot \left(1 - \frac{1}{X}\right) \cdot (1 + K_{(+)} 10^{-pH} X^2 + K_{(-)} 10^{pH} X^{-2}) + K_{(+)} 10^{-pH} X^2 - K_{(-)} 10^{pH} X^{-2}$$

V.1.2 Résultats

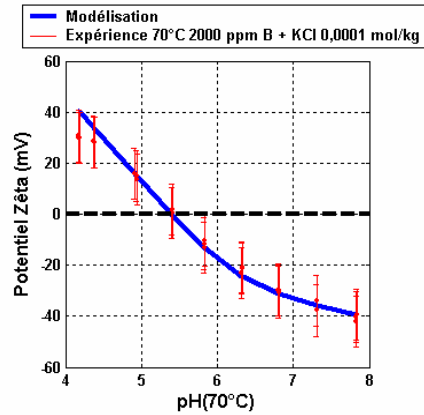
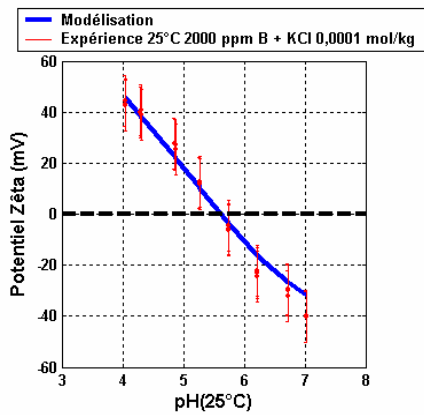
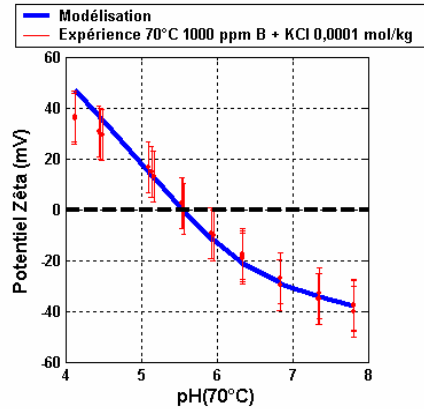
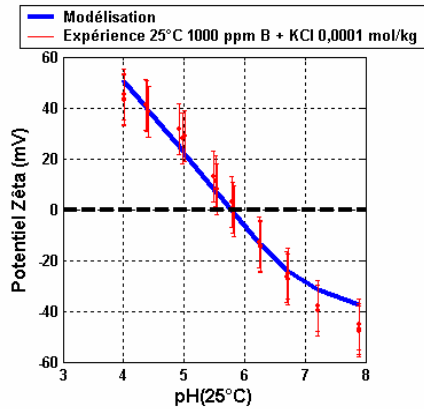
L'ensemble des données nécessaires à la modélisation des courbes de zétamétrie est donné dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Tableau récapitulatif des différents paramètres utilisés dans la modélisation des courbes de zétamétrie dans le cas de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite. La densité totale de sites fonctionnels à la surface (Γ_s^0) est déduite des courbes de titrage acide-base effectuées à 25°C au chapitre III, paragraphe III.2.7.

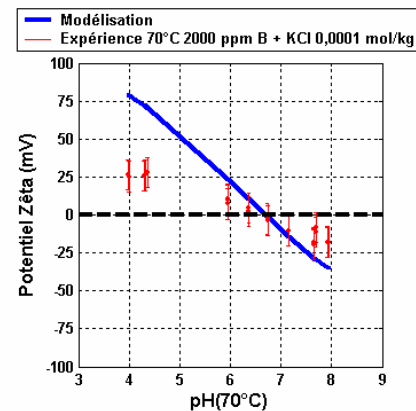
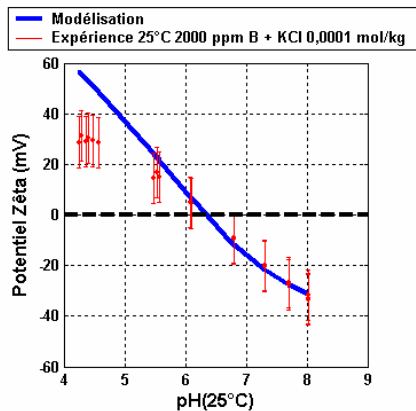
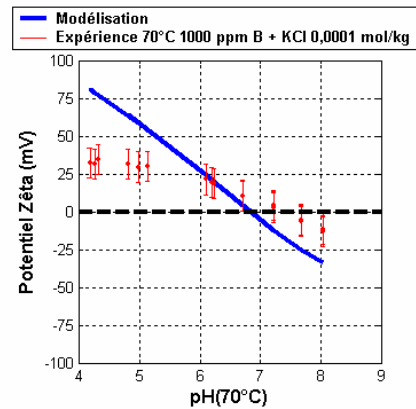
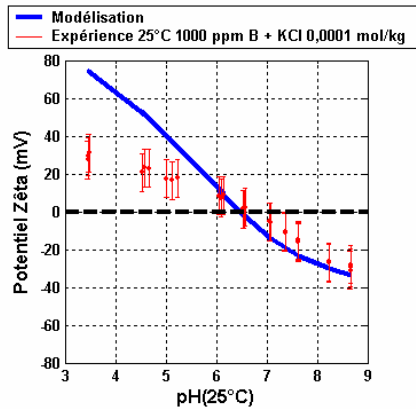
	Température (°C)	KCl			LiCl			pK_a^{bore}	Γ_s^0 (at.nm ⁻²)
		pK_+	pK_-	pK_B'	pK_+	pK_-	pK_B'		
CoFe₂O₄	5	-6,1	7,5	-	-6,1	7,9	-	-	1,0
	25	-5,7	7,7	5,1	-5,7	7,5	4,7	9,2	1,0
	70	-4,7	7,8	5,4	-4,5	7,5	6,0	8,9	1,0
« NiFe₂O₄ »	5	-6,2	9,0	-	-5,7	8,1	-	-	1,7
	25	-6,7	8,9	5,9	-7,3	7,4	4,5	9,2	1,7
	70	-7,1	9,1	5,5	-7,3	9,5	5,3	8,9	1,7
Fe₃O₄	5	-	-	-	-	-	-	-	0,9
	25	-5,4	8,2	5,5	-5,0	7,8	5,3	9,2	0,9
	70	-	-	-	-	-	-	-	0,9

La Figure V.2 donne quelques exemples de la modélisation des courbes de zétamétrie dans le cas de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite. L'ensemble des courbes est donné dans l'Annexe 14.

Ferrite de cobalt



Ferrite de nickel



Magnétite

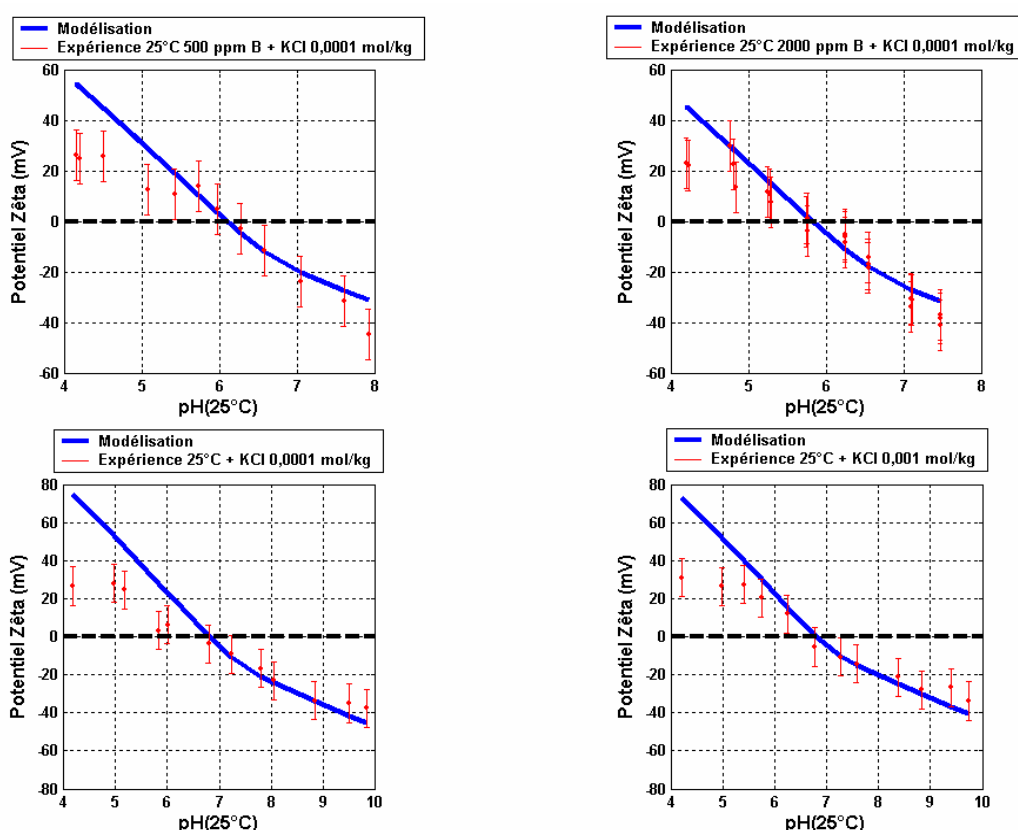


Figure V.2 : Modélisation de quelques courbes de zétamétrie dans le cas de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite.

La modélisation des courbes de zétamétrie de la ferrite de cobalt reproduit très bien les courbes expérimentales. Par contre, pour le système ferrite de nickel, la modélisation reproduit correctement les courbes pour des pH supérieurs à 6-7. L'écart avec l'expérience est de plus en plus marqué au fur et à mesure que le pH de la solution diminue. Cela est probablement dû à l'instabilité thermodynamique de la ferrite de nickel, comme cela a déjà été signalé au chapitre III, paragraphe III.3.4. Ce décalage entre expérience et modélisation est également présent dans le cas de la magnétite. Ceci pourrait être causé par la dissolution de la magnétite pour des pH inférieurs à 5 [156].

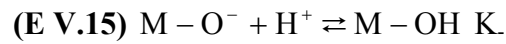
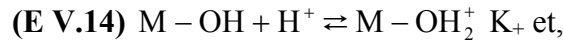
Résumé

Les variations du potentiel zêta de la ferrite de cobalt en fonction des conditions physico-chimiques du milieu sont très bien décrites au moyen du modèle développé ci-dessus. Par contre, nous n'avons pas intégré dans ce dernier les paramètres permettant de prendre en

compte la dissolution/transformation de la ferrite de nickel et de la magnétite lors de nos essais. La conséquence est que plus le pH de la solution est acide et plus l'écart entre modélisation et expérience est important.

V.2 Modélisation de la variation du point de charge nulle en fonction de la température de CoFe_2O_4 , « NiFe_2O_4 » et Fe_3O_4

Les calculs thermodynamiques qui suivent permettent de modéliser la variation du point de charge nulle en température. Ils sont établis à partir du modèle 2-pK monosite. Les équilibres de surface sont rappelés ci-dessous:

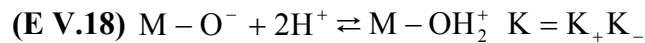


avec,

$$\text{(E V.16)} \quad K_+ = \frac{[\text{M} - \text{OH}_2^+]}{[\text{M} - \text{OH}][\text{H}^+]_{\text{Solution}}} \exp\left(\frac{e\Psi_0}{kT}\right) \text{ et,}$$

$$\text{(E V.17)} \quad K_- = \frac{[\text{M} - \text{OH}]}{[\text{M} - \text{O}^-][\text{H}^+]_{\text{Solution}}} \exp\left(\frac{e\Psi_0}{kT}\right)$$

En combinant les équilibres (E V.14) et (E V.15) il vient :



où K est la constante de double protonation. Au point de charge nulle, la particule est globalement neutre, c'est-à-dire que $[\text{M} - \text{OH}_2^+] = [\text{M} - \text{O}^-]$ et Ψ_0 est nul. Dans ces conditions,

$$(E\ V.19) [H^+]_{PZC} = \sqrt{K_+ K_-}$$

où $[H^+]_{PZC}$ est la concentration en protons en solution au point de charge nulle. A partir de l'équation (E V.19), il est aisé de remonter au PZC :

$$(E\ V.20) PZC = -\frac{1}{2.2,3} (\ln K_+ + \ln K_-)$$

Dans la suite des calculs, **l'impact de la pression est négligé sur les équilibres chimiques à la surface des oxydes étudié** et la variation d'énergie libre des équilibres chimiques ΔG prend donc la forme suivante [157] :

$$(E\ V.21) \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

où ΔG^0 est la variation d'énergie libre standard (25°C et 1 bar) du système. A l'équilibre, $\Delta G = 0$, il vient :

$$(E\ V.22) \Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

où ΔH^0 représente la variation d'enthalpie standard de la réaction et ΔS^0 la variation d'entropie standard. La combinaison des équations (E V.20), (E V.21) et (E V.22) aboutit à la relation :

$$(E\ V.23) PZC = \frac{1}{2.2,3.R} \left(-\frac{\Delta H^{0+}}{T} + \Delta S^{0+} - \frac{\Delta H^{0-}}{T} + \Delta S^{0-} \right) = \frac{1}{2.2,3.R} \left(-\frac{\Delta H_{Total}^0}{T} + \Delta S_{Total}^0 \right)$$

où ΔH^0 est la variation d'enthalpie standard de protonation, ΔS^0 la variation d'enthalpie standard de protonation. L'indice + est relatif à l'équilibre (E V.14) et l'indice - à l'équilibre

(E V.15). $\Delta H_{\text{Total}}^0$ et $\Delta S_{\text{Total}}^0$ sont respectivement, l'enthalpie et l'entropie totale associée à la double protonation (E V.18) avec, $\Delta H_{\text{Total}}^0 = \Delta H^{0+} + \Delta H^{0-}$ et $\Delta S_{\text{Total}}^0 = \Delta S^{0+} + \Delta S^{0-}$.

Les valeurs de $\Delta H_{\text{Total}}^0$ et $\Delta S_{\text{Total}}^0$ sont calculées en température au moyen des expressions :

$$(E V.24) \Delta H_{\text{Total}}^0(T) = \Delta H_{\text{Total}}^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT = \Delta H_{\text{Total}}^0(T_0) + \Delta C_p^0(T - T_0) \text{ et,}$$

$$(E V.25) \Delta S_{\text{Total}}^0(T) = \Delta S_{\text{Total}}^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT = \Delta S_{\text{Total}}^0(T_0) + \Delta C_p^0 \ln \frac{T}{T_0}$$

où T représente la température de travail et $T_0 = 298 \text{ K}$. Les égalités (E V.24) et (E V.25) sont valables si et seulement si ΔC_p^0 est constant en température. C'est cette hypothèse qui sera utilisée dans la suite. Le PZC devient alors,

$$(E V.26) \text{PZC} = \frac{1}{2.2,3.R} \left[\frac{-\Delta H_{\text{Total}}^0(T_0) + \Delta C_p(T_0 - T)}{T} + \Delta S_{\text{Total}}^0 + \Delta C_p^0 \ln \frac{T}{T_0} \right]$$

Cette équation permet de modéliser la variation du point de charge nulle en fonction de la température de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite. Les résultats graphiques sont présentés dans la Figure V.3.

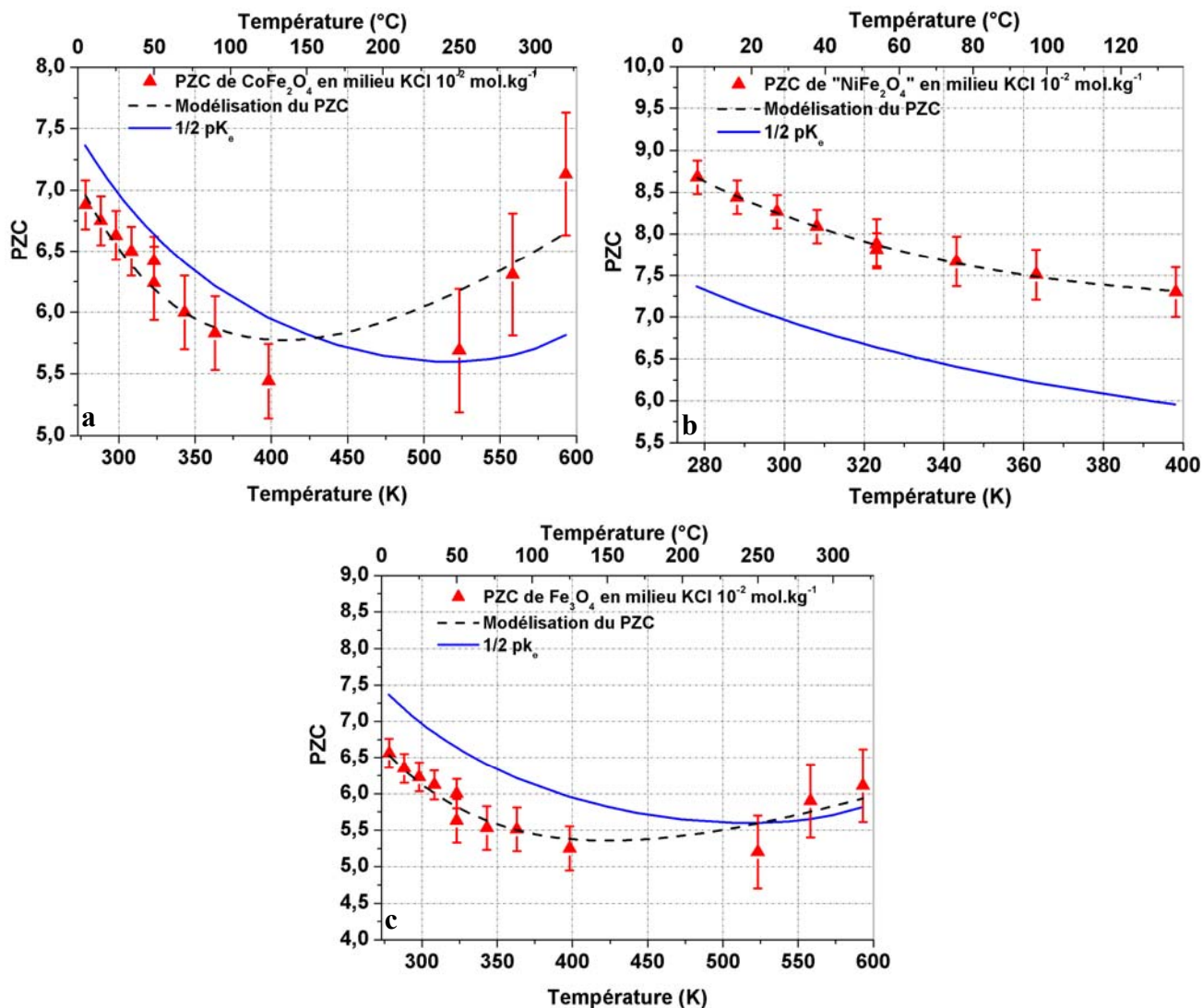


Figure V.3 : Modélisation de la variation du point de charge nulle en fonction de la température en milieu $\text{KCl } 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$: a) ferrite de cobalt (5-320°C), b) système ferrite de nickel (5-125°C) et c) magnétite de 5 à 320°C. $1/2 \text{ pK}_e$ représente le pH de neutralité de l'eau.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'équation (E V.26) sont données dans le Tableau V.2 dans le cas de la magnétite.

Tableau V.2 : Valeurs de ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 et ΔC_p^0 de double protonation (modèle 2-pK monosite) des groupes fonctionnels de surface de la magnétite (Fe_3O_4) . Ces valeurs sont comparées à celles obtenues par Wesolowski [88].

	ΔH_{298}^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{298}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔC_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Fe₃O₄ ΔS_{298}^0 non fixé (5-320°C)	-67 ± 8	13 ± 28	543 ± 81
Fe₃O₄ avec ΔS_{298}^0 fixé (5-320°C)	-58 ± 3	51 ^(a)	409 ± 25
Etude de Wesolowski (25-280°C)	-64,8 ± 1,6	51 ^(a)	256 ± 32

La valeur de ΔH_{298}^0 est très proche de celle obtenue par Wesolowski et al. [88]. Par contre, nous obtenons un ΔC_p^0 de l'ordre de 1,5 fois plus grand. L'incertitude sur la valeur de ΔS_{298}^0 est très importante. Cela vient du fait que, mathématiquement, ce paramètre a peu d'influence dans l'équation (E V.26). Par conséquent, une forte incertitude sur sa valeur ne modifie que très légèrement la modélisation du point de charge nulle.

Afin de limiter les incertitudes, Wesolowski et al. [88] proposent d'imposer la valeur de ΔS_{298}^0 à 51 J.K⁻¹.mol⁻¹, en prenant celle obtenue sur le rutile (TiO₂). Les auteurs suggèrent que ΔS_{298}^0 devrait être identique pour tous les oxydes. Dans notre cas, cette opération réduit effectivement l'incertitude sur les paramètres de la modélisation : la valeur de ΔC_p^0 obtenue reste toutefois 1,5 fois plus grande que celle Wesolowski et al. [88]. Ceci est dû au point supplémentaire que nous avons obtenu à 320°C.

Les paramètres thermodynamiques dans le cas de la ferrite de cobalt et du système ferrite de nickel sont donnés dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Valeurs de ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 et ΔC_p^0 de double protonation (modèle 2-pK monosite) des groupes fonctionnels de surface de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) et du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 »).

	ΔH_{298}^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{298}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔC_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CoFe₂O₄ avec ΔS_{298}^0 fixé (5-320°C)	-60 ± 3	51	538 ± 88
CoFe₂O₄ ΔS_{298}^0 non fixé (5-320°C)	-75 ± 13	1 ± 41	681 ± 120
NiFe₂O₄ ΔS_{298}^0 non fixé (5-125°C)	-62 ± 6	108 ± 26	423 ± 20

Comme dans le cas de la magnétite, le fait d'imposer ΔS_{298}^0 à 51 J.K⁻¹.mol⁻¹ réduit les incertitudes. Le système ferrite de nickel ne nécessite pas cette opération. Le domaine d'étude en température du système ferrite de nickel est plus restreint que celui des deux autres oxydes ce qui explique la valeur de ΔS_{298}^0 plus importante. Le manque de données publiées sur la variation en fonction de la température du PZC de la ferrite de cobalt et la ferrite de nickel ne permet pas d'avoir de points de référence. Les valeurs de ΔH_{298}^0 sont similaires pour les trois oxydes étudiés.

D'après l'étude bibliographique de Kosmulski ([134] page 281), l'enthalpie de simple protonation des oxydes se situe entre 0 et -80 kJ.mol⁻¹, avec une majorité de mesures entre -10 et -40 kJ.mol⁻¹. A titre indicatif, l'enthalpie de protonation de l'eau est de -57 kJ.mol⁻¹. Pour les trois oxydes étudiés, nous trouvons une enthalpie de simple protonation voisine de -30 kJ.mol⁻¹.

La variation du point isoélectrique en fonction de la température n'a pas été utilisée pour calculer les constantes thermodynamiques de protonation, car le domaine de température est beaucoup plus restreint que dans le cas du point de charge nulle. Comme cela a été montré au chapitre IV, paragraphe IV.3, les valeurs de PIE et de PZC sont très voisines dans le cas de la ferrite de cobalt.

V.3 Conclusion

Nous avons pu mener des mesures de PZC jusqu'à 320°C. Ceci nous a permis de calculer les constantes thermodynamiques de protonation des trois oxydes étudiés, ouvrant la voie à une modélisation de leur comportement dans le domaine de température de fonctionnement du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression. A ceci s'ajoute les résultats sur l'influence des borates et des ions lithium.

VI Potentiel zêta des oxydes dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression

L'objectif de ce chapitre est de calculer le potentiel zêta de particules colloïdales et de matériaux représentatifs présents dans le circuit primaire. Pour la ferrite de cobalt, la ferrite de nickel et la magnétite, représentatifs des produits de corrosion, nous avons pris les données obtenues dans les chapitres précédents. Pour la zircone, représentative de la couche d'oxyde sur les crayons combustibles, nous avons utilisé des données bibliographiques [106]. Les caractéristiques de surface de la zircone sont données dans le Tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Paramètres de surface de la zircone obtenus d'après les travaux de Blesa et al [106]. La densité totale de sites fonctionnels (Γ_s^0) à la surface de la zircone est imposée à 2 sites.nm⁻².

	pK ₊	pK ₋	pK _{B'}	Γ_s^0 (at.nm ⁻²)	PZC
ZrO ₂	4,1	8,9	5,3	2	6,5

Le modèle thermodynamique établi précédemment dans le paragraphe V.1 est utilisé pour calculer le potentiel zêta des matériaux. Il permet de prendre en compte les effets de la température et des borates sur la réactivité de la surface des solides.

Afin de reproduire différentes phases de fonctionnement du réacteur, deux températures et deux conditionnements chimiques sont étudiés : 285 et 320°C pour reproduire, respectivement, la température en entrée et en sortie du cœur du réacteur. Le conditionnement chimique, 1000 ppm de bore/2 ppm de lithium et 20 ppm de bore/0,5 ppm de lithium permet de reproduire la chimie du fluide primaire respectivement en milieu et fin de cycle.

Hypothèses de travail

La valeur du potentiel zêta est obtenue par résolution de l'équation $F(X) = 0$. L'expression littérale de $F(X)$ a été établie au chapitre V (paragraphe V.I, équation (E V.11)) et est rappelée ci-dessous :

$$(E\ VI.1) \quad F(X) = \frac{\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_r k_b T N_A 1000 (C_f + C_a + 10^{-pH} + 10^{pH-pK_e} + K_a^{bore} C_{B(OH)_3}^b 10^{pH})}}{2e\Gamma_s^0} \cdot \left(X - \frac{1}{X}\right) \cdot \\ (1 + K_{(+)} 10^{-pH} X^2 + K_{(-)} 10^{pH} X^{-2} + K_B' 10^{pH} C_{B(OH)_3}^b X^{-2}) + K_{(+)} 10^{-pH} X^2 - K_{(-)} 10^{pH} X^{-2} - K_B' 10^{pH} C_{B(OH)_3}^b X^{-2}$$

La valeur de la permittivité relative dans le volume du liquide (ε_r) est calculée en fonction de la température au moyen des formules préconisées par « *The International Association for the Properties of Water and Steam* » (Annexe 19).

Afin de déterminer la variation des constantes de protonation (K_+) des groupes fonctionnels de surface en fonction de la température ainsi que celle de la constante de complexation des borates (K_B'), l'approximation de Van't Hoff est utilisée [65], à partir des valeurs de K obtenues à 5, 25 et 70°C (chapitre IV, paragraphe IV.1.1.a, Tableau IV.2 page 107) et des valeurs de K_B' obtenues à 25 et 70°C (chapitre IV, paragraphe IV.1.5, Tableau IV.4, page 119) :

$$(E\ VI.2) \quad \ln \left[\frac{K_T}{K_{T_0}} \right] = \frac{-\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

où ΔH^0 représente la variation d'enthalpie standard de la réaction, K_{T_0} la constante de réaction à la température de référence, K_T la constante de réaction à déterminer à la température T et T_0 la température de référence (298,15 K soit 25°C). L'approximation de Van't Hoff impose que ΔH^0 reste constant en température. Cette approximation n'est certainement pas valide à haute température mais à défaut de mesures dans les conditions physico-chimiques du fluide primaire, cette hypothèse représente une première base de travail. Nous calculons à partir de la pente de la droite $\log K_+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ la variation d'enthalpie de la réaction de protonation (ΔH_+^0) des sites à surface ainsi que la constante de complexation des borates (ΔH_B^0). Dans le cas de la ferrite de cobalt, ces valeurs sont calculées à partir des données expérimentales résumées dans le Tableau V.1 page 127. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau VI.2 suivant.

Tableau VI.2 : Enthalpie de protonation (ΔH_+^0) des sites fonctionnels de surface et enthalpie de formation (ΔH_B^0) du complexe borate à la surface dans le cas de la ferrite de cobalt.

ΔH_+^0 pK ₊ (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_B^0 pK _B ' (kJ.mol ⁻¹)
-36 ± 10	-11 ± 3

Connaissant pK₊, nous calculons pK₋ au moyen de la relation (E II.10), réécrite sous la forme suivante :

$$(E \text{ VI.3}) \quad pK_- = 2PZC - |pK_+|$$

Pour la ferrite de nickel, où il n'y a pas eu de mesures au-delà de 125°C, le PZC est extrapolé à partir des constantes thermodynamiques de protonation (chapitre V, paragraphe V.2). Pour la zircone, le PZC est calculé en extrapolant la relation $|1/2pK_e - PZC| \approx 1,6 = \text{constante}$, établie par Deshon et Frattini [86].

Dans la suite, nous faisons l'hypothèse que les valeurs de ΔH_+^0 et ΔH_B^0 sont identiques pour l'ensemble des oxydes étudiés dans ce chapitre. Le nombre total de sites à la surface des solides est considéré constant quel que soit la température [158]. Le pH est supposé être régulé au moyen de LiOH ou HCl. La concentration élémentaire en lithium est ajustée à 2 ou 0,5 ppm avec du LiCl, selon que le milieu contient, respectivement, 1000 ou 20 ppm de bore.

Résultats

L'adhésion de particules entre elles (agglomération) ou sur une surface dépend du signe du potentiel zêta de chacun des matériaux (Tableau VI.3).

Tableau VI.3 : Rappel des conditions favorisant l'adhésion entre deux matériaux [45].

Signe du potentiel zêta du matériau I	Signe du potentiel zêta du matériau II
+	-
-	+
PIE*	PIE*
PIE*	+
PIE*	-
+	PIE*
-	PIE*

* PIE signifie que le potentiel zêta est nul ou proche de zéro.

Des signes opposés favorisent l'adhésion. Entre des particules de même signe, l'adhésion se produit au voisinage du PIE : plus la force ionique du milieu est importante et plus le domaine de pH où se produit l'adhésion, de part et d'autre du PIE, est important [159,160]. Cela signifie que pour des concentrations importantes en sel de fond, l'adhésion sera moins sensible au pH. Inversement, pour une force ionique faible, le domaine de pH autour du PIE où l'adhésion est favorisée est restreint. Le pH joue alors un rôle déterminant. Dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression, la force ionique du liquide primaire est faible et par conséquent, les phénomènes d'adhésion autour du PIE seront très sensibles aux variations de pH.

Les paramètres utilisés dans la modélisation sont donnés dans le Tableau VI.4.

Tableau VI.4 : Valeurs des pK, du PZC et de la densité de sites N_T dans le cas de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel, de la magnétite et de la zircone à 320 et 285°C.

	Température (°C)	pK_+	pK_-	pK_B	pK_a^{bore}	PZC	$\Gamma_s^{(d)}$ (at.nm ⁻²)
CoFe₂O₄	320	-2,1	12,2	6,1	9,4 ^(a)	7,1	1,0
	285	-2,3	10,3	6,0	9,2 ^(a)	6,3	1,0
NiFe₂O₄	320	-2,7	12,6	6,9	9,4 ^(a)	7,7 ^(b)	1,7
	285	-2,9	12,1	6,8	9,2 ^(a)	7,5 ^(b)	1,7
Fe₃O₄	320	-2,1	9,6	6,4	9,4 ^(a)	5,9	0,9
	285	-2,3	9,8	6,4	9,2 ^(a)	6,1	0,9
ZrO₂	320	-0,76	9,8	6,3	9,4 ^(a)	5,3 ^(c)	2
	285	-0,97	9,2	6,2	9,2 ^(a)	5,1 ^(c)	2

(a) Extrapolation à partir des données issues du logiciel JCHESS.

(b) Extrapolation à partir des résultats du chapitre V.

(c) Extrapolation à partir des résultats de Deshon et Fratini [86].

(d) N_T est considéré constant en fonction de la température [158].

La variation du potentiel zêta, en fonction du pH et de la concentration en borates, de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel, de la magnétite et de la zircone est donnée dans les Figure VI.1 et Figure VI.2.

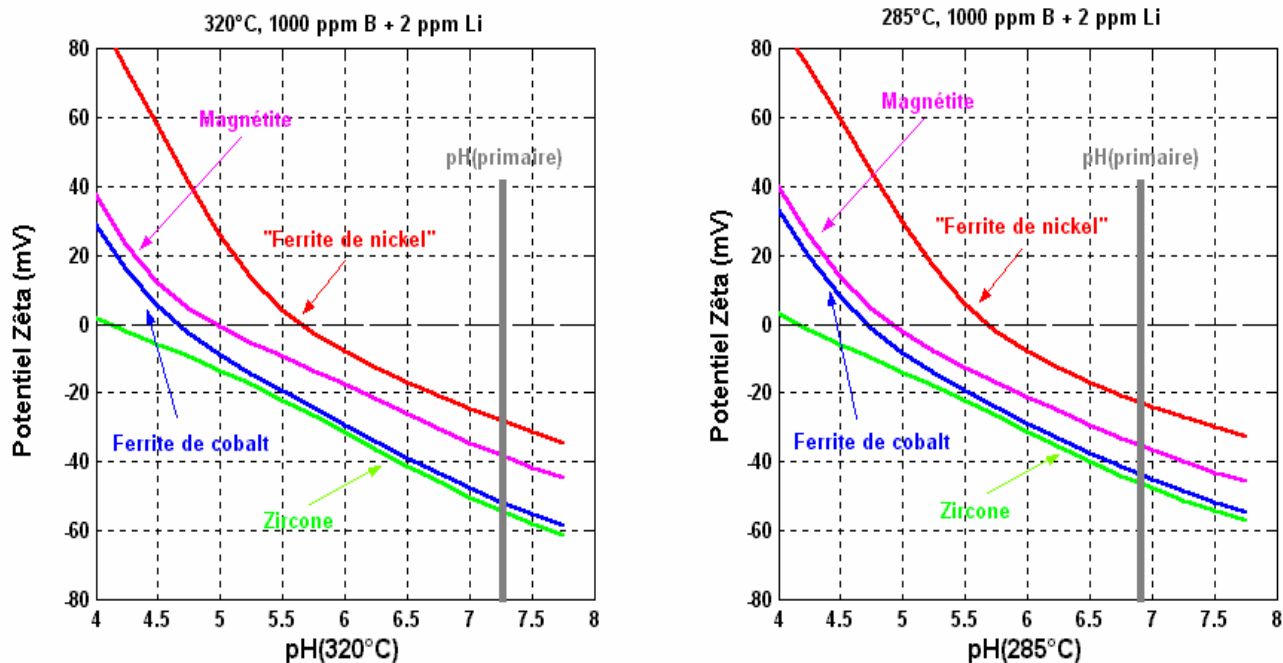


Figure VI.1 : Modélisation de l'évolution du potentiel zêta à 320 et 285°C et 1000 ppm de bore/ 2 ppm de lithium. Les oxydes étudiés sont la ferrite de cobalt, le système ferrite de nickel, la magnétite et la zircone.

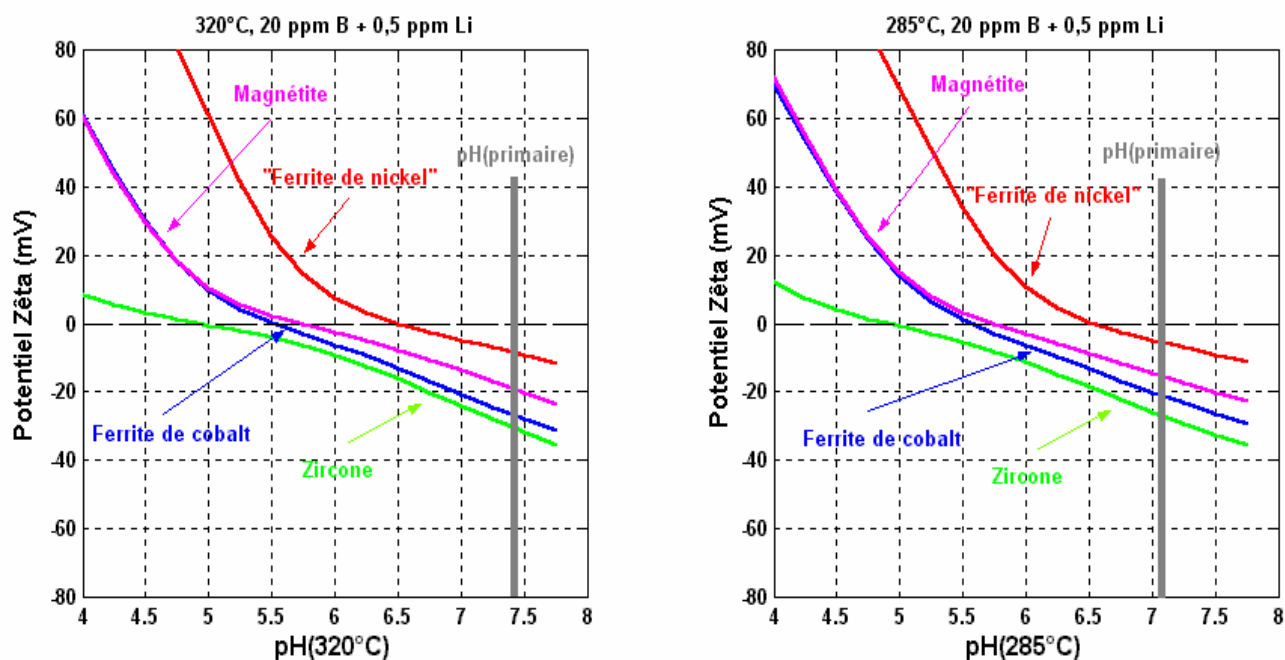


Figure VI.2 : Modélisation de l'évolution du potentiel zêta à 320 et 285°C et 20 ppm de bore/ 0,5 ppm de lithium. Les oxydes étudiés sont la ferrite de cobalt, le système ferrite de nickel, la magnétite et la zircone.

La simulation montre, d'une part, que pour des températures et des pH représentatifs du fluide primaire, le potentiel zêta des oxydes étudiés est négatif et d'autre part, que plus la concentration en borates est faible et plus le PIE des oxydes étudiés se déplace vers des pH alcalins. Au pH de fonctionnement du réacteur, le potentiel zêta des particules est toujours négatif, mais décroît en valeur absolue vers la fin du cycle. Ainsi, l'agglomération des particules pourrait être favorisée lorsque la concentration en bore diminue au cours du cycle de fonctionnement. Toutefois, pour donner des conclusions plus précises sur l'agglomération, il faudrait également considérer la concentration en particules et l'hydrodynamique.

Pour prévoir l'adhésion des particules circulant dans le circuit primaire sur les parois, il faut connaître le potentiel zêta de chacun des matériaux de ces parois. Guillodo et al. [161] ont déterminé le potentiel zêta d'un alliage 690 (acier à base de nickel constituant les tubes des générateurs de vapeurs), au moyen d'une technique électrocinétique (courant d'écoulement). Leur étude a été réalisée à 290°C dans un milieu contenant 1870 ppm de bore et 0,12 ppm de lithium, le pH à cette température est fixé à 5,4. Les auteurs montrent que dans ces conditions l'alliage 690 a un potentiel zêta positif proche de 60 mV.

La concentration élémentaire en bore utilisée par Guillodo et al [161] est supérieure à celle utilisée dans notre simulation. L'effet des borates est supposé être le même sur le PIE de l'alliage 690 que sur celui des oxydes étudiés au chapitre IV, à savoir que plus leur concentration augmente et plus le PIE diminue. Par conséquent, si le PIE de l'alliage 690 était inférieur ou égal à celui de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite alors son potentiel zêta devrait être négatif dans les conditions expérimentales de Guillodo et al [161]. Dans la mesure où il reste positif, cela implique qu'en l'absence d'acide borique, son PIE est supérieur à pH 6-7. Le potentiel zêta de l'alliage 690 est donc très probablement positif dans les conditions chimiques de notre simulation. Sachant que le potentiel zêta de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite est toujours négatif, leur dépôt sur les tubes de générateur de vapeur (GV) devrait être favorisé dans les conditions physico-chimique du fluide primaire (Tableau VI.3). Cela pourrait expliquer une part de l'accumulation de la radioactivité au niveau des GV [4,162,163,164].

Le potentiel zêta de la zircone, représentant la couche d'oxyde à la surface des crayons combustibles, et celui des particules sont négatifs ce qui ne favoriserait pas l'adhésion. Cependant, cette constatation n'exclut pas la formation de dépôts par d'autres mécanismes liés à la solubilité des espèces [21].

La charge de surface portée par les particules joue également un rôle dans le transport des cations métalliques et notamment dans celui des ions cobalt (II) et nickel (II) [165,166].

L'adsorption de ces cations à la surface de particules d'oxyde est favorisée lorsque ces dernières sont chargées négativement, c'est-à-dire pour des pH supérieurs au point isoélectrique [53]. Notre simulation montre que la surface de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel, de la magnétite et de la zircone est chargée négativement dans les conditions physico-chimiques du fluide primaire. Par conséquent, l'adsorption des ions cobalt (II) et nickel (II) est favorisée à la surface de ces oxydes. Les conditions sont donc réunies pour que ces cations soient transportés par les particules colloïdales et déposés dans des zones extérieures au cœur du réacteur. De plus, le fait que la surface de la zircone puisse être capable de retenir ces ions pourrait faciliter leur activation.

Conclusions et perspectives

Le premier et principal objectif de ce travail était de déterminer les caractéristiques électrostatiques des particules présentes dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression dans les conditions physico-chimiques de ce circuit et si possible, aux températures réelles de fonctionnement. Le second objectif était d'établir un modèle de ces caractéristiques sous la forme de la valeur du potentiel zêta, afin de prévoir l'adhésion des particules sur les parois du circuit en fonction des conditions de fonctionnement du réacteur.

Afin de limiter, dans une première approche, le nombre d'inconnues, il a été décidé de travailler sur des phases bien définies et stœchiométriques mais représentatives de celles trouvées dans le circuit primaire : ferrite de cobalt et de nickel, magnétite. Nous avons utilisé essentiellement deux méthodes : la détermination du potentiel zêta et du point isoélectrique (PIE) par zétamétrie, réalisée entre 5 et 70°C, avec l'étude de l'influence des ions lithium et borate, et la mesure du point de charge nulle (PZC) par titrage de masse entre 5 et 320°C.

Le point isoélectrique à 25°C de la ferrite de cobalt est à $\text{pH } 6,5 \pm 0,1$, celui de la ferrite de nickel et de la magnétite est respectivement à $\text{pH } 7,7 \pm 0,2$ et $6,6 \pm 0,3$. Le PIE des oxydes étudiés correspond aux valeurs trouvées dans la littérature, mis à part la ferrite de nickel qui a un PIE supérieur de 1 unité pH. Ce décalage provient de l'instabilité thermodynamique de la ferrite de nickel dans les conditions de notre étude pour des pH inférieurs à 7 : le nickel se dissout et la ferrite de nickel se transforme en hématite, qui a un PIE supérieur (environ 9).

Dans le domaine de température commun à la zétamétrie et au titrage de masse, le PIE et le PZC ont des valeurs voisines, sauf pour la ferrite de nickel. Aucun effet spécifique de l'ion lithium n'a été mis en évidence sur le potentiel zêta et le PIE de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite. De 5 à 70°C, le PIE de la ferrite de cobalt diminue de 0,5 unité de pH alors que celui du système ferrite de nickel augmente de 0,4 unité de pH. Cette augmentation est attribuée à l'effet de la température sur la cinétique de dissolution du nickel et de la cinétique de la transformation de phase ferrite en hématite. A 5°C, la vitesse de ces réactions est plus faible qu'à 70°C.

Que se soit à 25 ou 70°C, la présence de borates diminue le point isoélectrique de l'ensemble des oxydes étudiés. Cette diminution est d'autant plus marquée que sa concentration dans le milieu est importante. Le même effet est observé sur le potentiel zêta à

un pH donné. Le système ferrite de nickel est le plus sensible à la présence d'acide borique alors que cette diminution est similaire dans le cas de la ferrite de cobalt et de la magnétite.

La modélisation de l'ensemble des courbes de zétamétrie, au moyen d'un modèle thermodynamique, donne d'excellents résultats pour la ferrite de cobalt. Par contre, ce modèle donne des résultats plus discutables lorsqu'il s'agit de la ferrite de nickel et de la magnétite, notamment pour les pH acides. Ceci est dû à ce qu'il ne prend pas en compte les phénomènes de dissolution et les éventuels changement de phases des oxydes.

Pour la première fois, le point de charge nulle de la ferrite de cobalt et de la magnétite a été mesuré jusqu'à 320°C par titrage de masse. Le PZC des oxydes étudiés suit la même évolution que le pH de neutralité de l'eau ($\frac{1}{2} pK_e$) à savoir qu'il diminue jusqu'à 125°C pour remonter jusqu'à 320°C. Pour la ferrite de cobalt et la magnétite, il évolue de 5 à 320°C de respectivement $pH = 6,88 \pm 0,2$ à $pH = 7,13 \pm 0,5$ et de $pH = 6,56 \pm 0,2$ à $pH = 6,11 \pm 0,5$. Pour le système ferrite de nickel, il diminue de 5 à 125°C de $pH = 8,88 \pm 0,2$ à $pH = 7,6 \pm 0,3$. Ces résultats ont été modélisés en calculant une variation d'enthalpie (ΔH_{298}^0), d'entropie (ΔS_{298}^0) et de capacité calorifique (ΔC_p^0) de double protonation.

L'ensemble des résultats obtenus en zétamétrie et titrage de masse a été utilisé afin de simuler le potentiel zêta des oxydes étudiés dans ce travail. Nous avons étendu et complété ces résultats par des données bibliographiques sur la zircone (ZrO_2), qui représente la couche d'oxyde présente à la surface des crayons combustibles. Le modèle utilisé est celui qui a été mis au point pour modéliser les courbes de zétamétrie. Notre simulation montre qu'à 285 et 320°C, le potentiel zêta de l'ensemble des oxydes pris en compte est toujours négatif. Lorsque la concentration en borates diminue, ce qui correspond à la fin du cycle de fonctionnement du réacteur, le potentiel zêta des particules diminue en valeur absolue, mais reste négatif. Dans ces conditions le potentiel zêta des tubes de générateurs de vapeur est positif, ce qui favorise l'adhésion des particules de ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de magnétite sur ces derniers. De plus, la charge négative portée par ces oxydes favorise la sorption des cations métalliques, principalement le nickel et le cobalt, à la surface des colloïdes et leur transport.

L'effet des borates sur le potentiel zêta de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite nécessiterait d'être étudiés à des températures plus proches de celles du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression (285-320°C). La technique la mieux adaptée pour effectuer cela serait le potentiel d'écoulement ; la zétamétrie (ou électrophorèse) pourrait également être utilisée.

Ces résultats devraient être complétés par des mesures de pK de surface par titrage acide-base ainsi que des études de sorption des borates à haute température. Cette stratégie serait à appliquer sur des oxydes non stœchiométriques plus représentatifs ainsi que sur des matériaux massifs du type acier inoxydable et alliage à base de nickel. Ces paramètres permettraient d'alimenter et d'améliorer le modèle thermodynamique proposé dans cette étude pour calculer le potentiel zêta de matériaux dans les conditions physico-chimiques du fluide primaire. Afin de compléter ces données, il serait judicieux d'effectuer des mesures directes d'adhésion, en température, de particules sur des substrats massifs représentatifs. Ce n'est qu'après avoir obtenu l'ensemble de ces données qu'un modèle permettant d'affiner la compréhension de la contamination généralisée du circuit primaire pourra être établi et validé.

Enfin, dans la version améliorée des réacteurs à eau sous pression (EPR), il est question d'enrichir le bore en ^{10}B afin de diminuer les concentrations en acide borique à introduire dans le circuit primaire. Au vu des résultats de notre simulation du potentiel zêta d'oxydes représentatifs, il serait légitime de se poser la question de savoir quel serait l'effet de cette opération sur la contamination généralisée. Cette diminution de la concentration en acide borique devrait légèrement baisser, en valeur absolue, le potentiel zêta des particules, qui cependant resteront toujours négatives, si le pH de fonctionnement ne change pas. Dans ces conditions, l'adhésion sur les surfaces positives des tubes des générateurs de vapeur devrait être assez peu modifiée.

Annexe 1 : Définition et caractéristique de la distribution log-normale.

Une variable aléatoire X est distribuée de manière log-normale si la valeur de $\log X$ suit une loi de type normale, c'est-à-dire que la valeur de $\log X$ est décrite par une enveloppe de type gaussienne [2] (Figure 0.1).

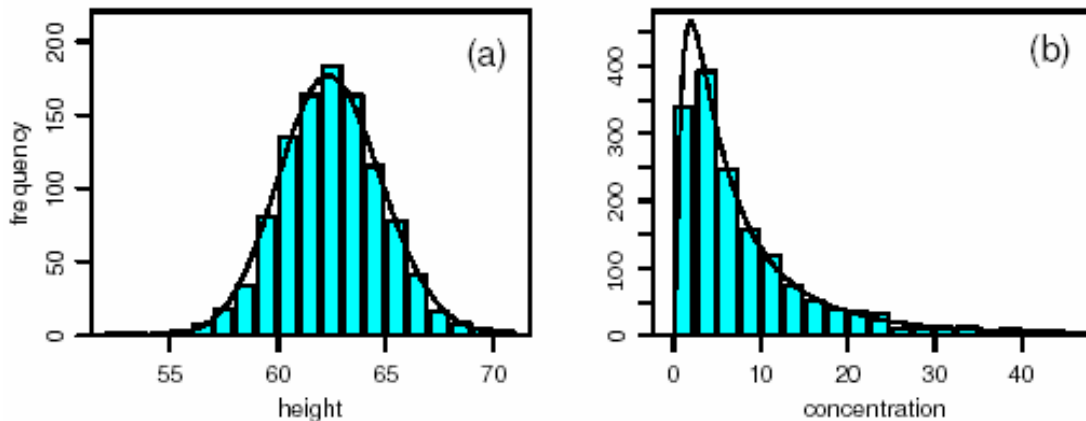


Figure 0.1 : Exemples d'une distribution normale (a) et d'une distribution log-normale (b). En (a) il s'agit de la distribution de la taille des femmes sur un échantillons de 1052 individus. En (b), il s'agit de la concentration en hydroxyméthylfurfurol, en mg.kg⁻¹, dans des échantillons de miel [2].

Une distribution log-normale est composée uniquement de valeurs positives « écrasées » sur la gauche (Figure 0.1 et Figure 0.2).

[2] E. Limpert, W.A. Stahel, M.Abbt, *Bioscience*, **2001**, 51, 341-352.

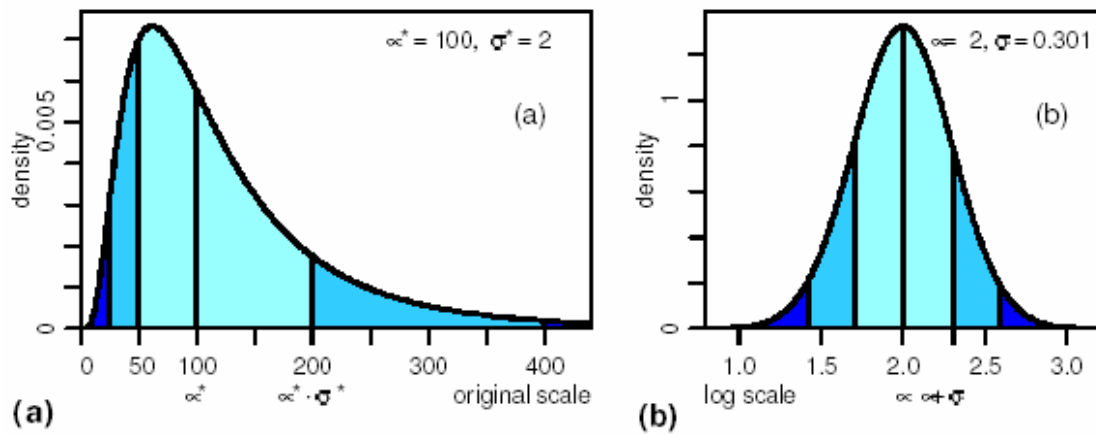


Figure 0.2 : Exemple d'une distribution log-normale : a) avec l'échelle d'origine et b) avec une échelle logarithmique. σ représente l'écart type et α la médiane [2].

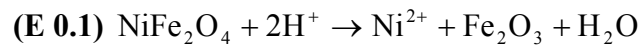
Les deux critères permettant de définir une distribution de type log-normale sont la médiane et l'écart type. L'expression littérale cette distribution est donnée ci-dessous.

$$(E.A. 1) f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-1}{2\sigma^2}(\log(x) - \mu)^2\right)$$

où σ représente l'écart type, μ la médiane et x la variable.

Annexe 2 : Influence du pH et de la température sur la dissolution du nickel de la ferrite de nickel.

Les calculs de stabilité thermodynamique de la ferrite de nickel sont effectués avec le logiciel JCHESS [3,4]. La concentration en ferrite de nickel en suspension est fixée au départ à 1 mol.kg⁻¹. Le pH initial est basique (entre 10 et 12) et le pH final est acide (entre 4 et 5). La réaction de dissociation de la ferrite de nickel prise en compte est la suivante :



où NiFe₂O₄ représente la ferrite de nickel (également appelée trévorite), Fe₂O₃ l'hématite et H⁺ les protons (Figure 0.3 et Figure 0.4).

[3] J. Van der Lee, Jchess 2.0, Ecole des mines de Paris, centre d'informatique géologique, 2000-2001, <http://chess.ensmp.fr>.

[4] Base de données de Jchess 2.0, The Thermodynamic Research Laboratory of the University of Illinois at Chicago.

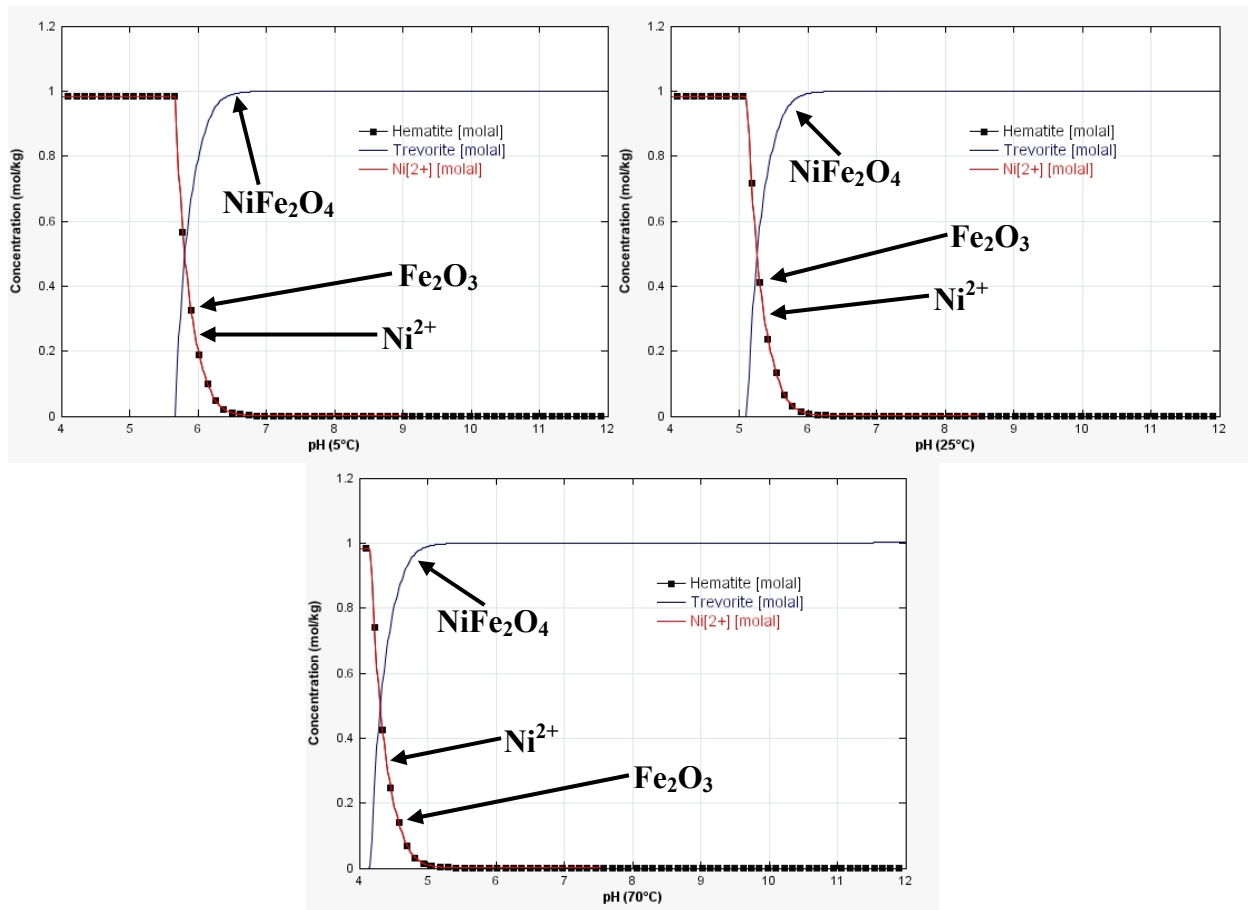


Figure 0.3 : Concentration des espèces obtenues par dissolution de la ferrite de nickel en fonction de la température et du pH. La ferrite de nickel est également appelée trévorite (NiFe_2O_4). La concentration initiale de la suspension de ferrite de nickel est de 1 mol.kg⁻¹.

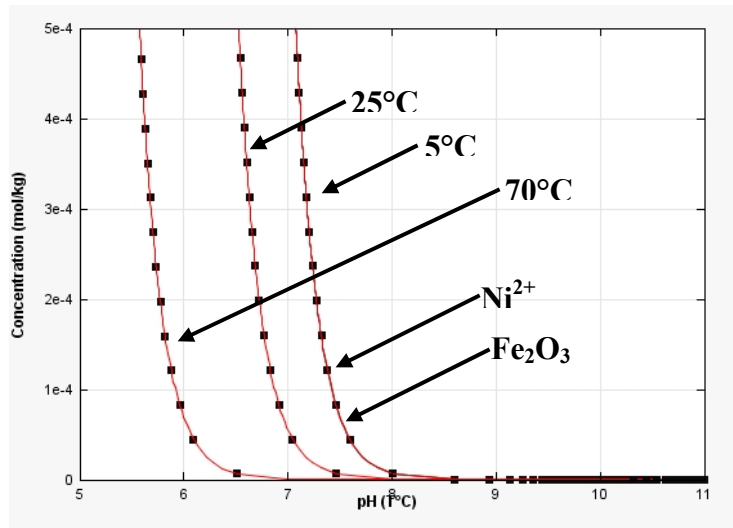


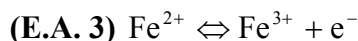
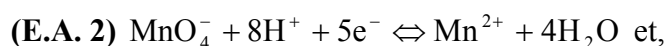
Figure 0.4 : Agrandissement de la Figure 0.3 : Influence de la température sur le pH de début de dissolution du nickel et formation d'hématite (Fe_2O_3).

En conclusion, la ferrite de nickel est instable thermodynamiquement dans les conditions physico-chimiques de notre étude. En effet, la dissolution du nickel de la ferrite de nickel se produit à partir de pH 8,5 à 5°C, 8 à 25°C et 7 à 70°C. Cette dissolution s'accompagne de la formation d'hématite.

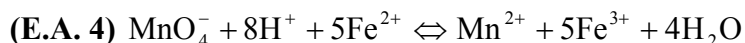
Annexe 3 : Dosage du fer (II) dans la magnétite (Fe₃O₄).

Principe du dosage

Le dosage du fer (II) est basé sur la réaction d'oxydo-réduction entre le couple Fe³⁺/Fe²⁺ et le couple MnO₄⁻/Mn²⁺ :



La réaction bilan est donnée par l'équation suivante ((E.A. 2) + 5*(E.A. 3)) :



Connaissant le volume équivalent et la concentration de MnO₄⁻, la quantité de fer (II) présente initialement dans la solution est calculée.

Mode opératoire du dosage

Une masse M de magnétite est dissoute dans quelques millilitres de HCl à 38 %. Une fois dissoute, elle est diluée dans de l'eau Millipore dégazée pour obtenir un volume final de 50 mL. Le titrant utilisé est du permanganate de potassium (KMnO₄) à 0,02 mol.L⁻¹. L'avancement de la réaction, en fonction du volume de KMnO₄ ajouté, est suivi par différence de potentiel entre un fil de platine de 0,5 mm de diamètre et une électrode de référence double jonction Ag/AgCl (3M)/KCl (1M). L'ensemble des opérations se fait en boîte-à-gants afin de minimiser les risques d'oxydation du fer (II) en fer (III) au contact de l'oxygène. La validation de l'ensemble des opérations de titrage avec du sulfate de fer (II) permet de fixer une incertitude de ± 0,02 sur les résultats obtenus.

Annexe 4 : Analyse élémentaire par ICP-AES (*Industively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite Fe_3O_4)

L'ICP-AES est une technique d'analyse élémentaire qui permet de doser pratiquement l'ensemble des éléments du tableau périodique. Le principe est le suivant, il s'agit d'exciter ou d'ioniser les atomes de l'échantillon en les nébulisant au centre d'un plasma. Le retour des électrons à un niveau d'énergie fondamental ou la réorganisation du nuage électronique se traduit par l'émission de photons d'énergie caractéristique de l'élément à doser. Le spectromètre utilisé est un Jobin Yvon JY 38S séquentiel. Lorsqu'il s'agit de poudre, chaque échantillon (environ 200 mg) est dissous dans de l'acide chlorhydrique à 37 % (environ 5 mL) et chauffé à une température proche de 50°C.

Tableau 0.1 : Analyse élémentaire par ICP-AES de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4)

Eléments	CoFe_2O_4 (% massique)	NiFe_2O_4 (% massique)	Fe_3O_4 (% massique)
Al	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ba	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ca	0,3	0,1	< 0,1
Co	M	0,2	< 0,1
Cr	0,007	0,009	< 0,005
Cu	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Mg	0,5	< 0,1	< 0,1
Mn	0,02	0,02	< 0,003
Na	0,6	0,5	0,7
Ni	< 0,03	M	< 0,03
Si	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sr	< 0,1	< 0,1	< 0,1

M = élément constituant la matrice.

La limite de quantification du laboratoire est de 0,1 % massique, sauf pour le chrome, le cuivre, le manganèse, le nickel et le silicium où elle vaut respectivement 0,005 %, 0,001 %, 0,001 %, 0,001 % et 0,001 %.

0,003 %, 0,03 % et 0,05 %. Ces éléments ont fait l'objet d'une optimisation particulière au laboratoire pour répondre à un besoin spécifique en dehors du cadre de ce travail. La limite de quantification est prise comme étant égale à 10 fois la limite de détection.

Annexe 5 : Lavage de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4).

Bien souvent, les poudres possèdent en surface des résidus de synthèse. Ces derniers modifient les propriétés de surface des particules. Un moyen de les éliminer est de les laver avec une succession de solutions acides et basiques.

Le protocole de lavage des poudres utilisé dans cette étude est le suivant :

- environ 15 g de poudre sont mélangés à 500 mL d'une solution, acide, basique ou d'eau Millipore[®], dont le pH est précisée ci-dessous, dans un flacon en polyéthylène haute densité (PEHD) ;
- l'ensemble est agité pendant 10 minutes ;
- la suspension est décantée magnétiquement pendant 10 minutes : la ferrite de cobalt, la ferrite de nickel et la magnétite se magnétisent en présence d'un champ magnétique ;
- le surnageant est aspiré puis analysé par ICP-AES ;
- Le pH du surnageant est mesuré ;
- une nouvelle solution acide, basique ou d'eau Millipore[®] est introduite ;
- les opérations de lavage ci-dessus sont répétées plusieurs fois.

Le lavage est jugé suffisamment efficace dès lors que le PZC des solides n'évolue plus avec le nombre de lavage. La poudre est filtrée sur filtre Millipore[®] de 0,45 μm . Elle est ensuite séchée à l'étuve entre 50 et 100°C puis stockée dans un dessiccateur contenant du Silica gel.

La ferrite de cobalt est lavée deux fois avec une solution de KOH à 0,1 M, puis une fois avec du HNO_3 0,1 M et enfin abondamment à l'eau millipore. A titre indicatif, le Tableau 0.2 donne les impuretés retrouvées dans les eaux de lavage.

Tableau 0.2 :Analyse ICP-AES des eaux de lavage de la ferrite de cobalt du premier et deuxième lavage en milieu basique (KOH 0,1 M) puis du lavage en milieu acide (HNO₃ 0,1 M).

Eléments	Al	Ba	Ca	Cr	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Sr
Concentration (ppm) 1^{er} lavage KOH 0,1 M	0,33	1,09	100	0,02	36,2	0,14	18,9	13,1	4,95	111	0,07	1,84	0,52
Concentration (ppm) 2^{er} lavage KOH 0,1 M	0,25	1,05	21,7	<0,01	22,9	0,06	<0,004	3,13	3,37	25,2	<0,04	1,18	0,13
Concentration (ppm) lavage HNO₃ 0,1 M	0,13	1,01	3,81	<0,01	9,05	0,03	12,2	0,70	1,24	8,07	<0,04	0,31	0,04

Du cobalt et du fer sont présents en solution laissant penser à une légère dissolution de la ferrite de cobalt. Aucune différence significative n'a été détectée, avant et après lavage, sur le rapport des teneurs $\frac{\text{Co}}{\text{Fe}}$. Les principales impuretés retrouvées dans les eaux de lavage sont le sodium, le calcium et le magnésium.

La ferrite de nickel est lavée plusieurs fois avec une solution contenant 10⁻⁴ M d'acide nitrique (HNO₃). Ensuite, elle est lavée abondamment avec de l'eau millipore. A titre indicatif, le Tableau 0.3 donne les impuretés retrouvées dans les eaux de lavage.

Tableau 0.3 : Analyse élémentaire par ICP-AES des eaux du premier et du dernier lavage avec une solution HNO₃ à 10⁻⁴ M de la ferrite de nickel.

Eléments	Al	Ba	Ca	Cr	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si
Concentration (ppm) 1^{er} lavage	<0,02	0,19	0,11	0,02	<0,01	<0,03	0,05	0,02	<0,01	57,9	<0,04	0,09
Concentration (ppm) dernier lavage	<0,02	0,18	1,20	<0,01	<0,01	<0,03	<0,04	0,42	<0,01	2,05	0,39	0,07

Le signe inférieur signifie que la concentration est inférieure à la limite de quantification (LQ) qui est donnée par le chiffre qui suit : < LQ.

Ces analyses laissent penser qu'une petite partie du nickel de la ferrite de nickel se dissout. L'analyse ICP-AES sur la poudre après lavage ne montre pas de différence significative du rapport des teneurs $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$. Les impuretés majoritairement présentes dans les eaux de lavage sont le sodium et le calcium.

La magnétite est lavée deux fois avec une solution de KOH à 10⁻² M puis abondamment avec de l'eau millipore (Tableau 0.4).

Tableau 0.4 : Analyse élémentaire des eaux de lavage de la magnétite du premier et du deuxième lavage en milieu basique (KOH 0,1 M).

Eléments	Al	Ba	Ca	Cr	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Sr
Concentration (ppm) 1^{er} lavage KOH 0,1 M	0,26	0,04	1,05	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	1,58	<0,01	0,06	0,02
Concentration (ppm) 2^{ème} lavage KOH 0,1 M	0,31	0,04	1,13	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	1,56	<0,01	0,07	0,02

Les impuretés relâchées en solution sont le sodium, le calcium, l'aluminium et le baryum.

Annexe 6 : Mode opératoire des titrage acide-base de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4).

Le titrage acide-base est effectué au moyen d'une chaîne de titrage automatique Dosimat 765 de chez Metrohm. Le type d'électrode de pH et l'étalonnage de cette dernière sont décrit en Annexe 8. La concentration en ferrite de cobalt et en ferrite de nickel dans le réacteur est de 20 g.L^{-1} et de 40 g.L^{-1} pour la magnétite. La concentration en KCl est de 10^{-2} M . Le volume total de départ est de 25,25 mL. Le pH de départ est fixé à 4 par ajout de HCl 0,1 M. Le titrage se fait par ajouts successifs de $10 \mu\text{L}$ de KOH à 0,1 M. Le pH est mesuré 5 minutes après chaque ajout de base. Ce temps d'équilibre est court en comparaison de ce qui se fait habituellement mais cela nous permet de limiter les risques de dissolution des poudres notamment de la magnétite et de la ferrite de nickel. La température du réacteur est contrôlée à $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ au moyen d'un bain thermostaté. Après le titrage de chaque poudre, un blanc, sans poudre, est réalisé dans les mêmes conditions. Les courbes de titrages sont modélisées au moyen du logiciel FITEQL [5]. Dans le cas de la ferrite de cobalt la modélisation donne les meilleurs résultats avec un modèle dit DLM (*Double Layer Model*) alors que pour la ferrite de nickel et la magnétite le modèle de type CCM (*Constant Capacitance Model*) fonctionne le mieux.

Les courbes de titrage de la ferrite de cobalt, de la ferrite de nickel et de la magnétite associées à la modélisation effectuée avec FITEQL sont données dans les Figure 0.5, Figure 0.6 et Figure 0.7.

[5] A.L. Herselin, J.C. Westall, FITEQL 4.0., Oregon State University Report 99-01 (1999).

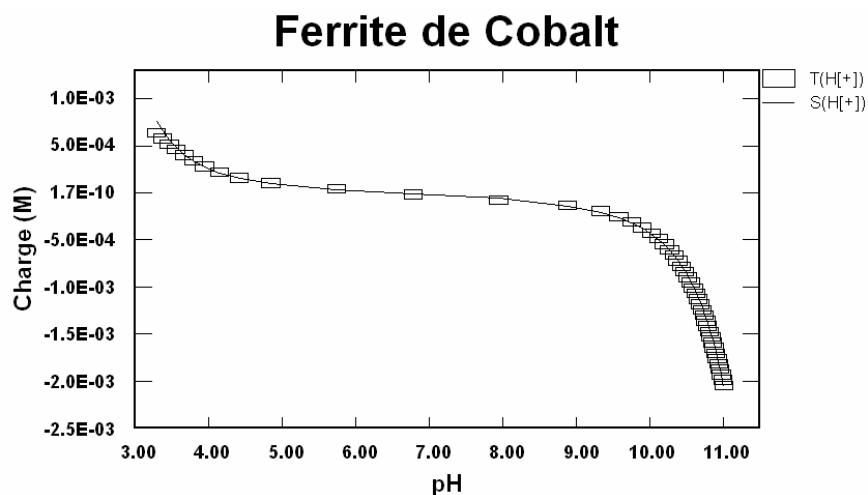


Figure 0.5 : Modélisation au moyen du logiciel FITEQL de la courbe de titrage acide-base de la ferrite de cobalt à 25°C et en milieu KCl 10^{-2} M. L'axe des ordonnées donne la valeur de la charge de surface en mol.L^{-1} (M). Les carrés représentent les points expérimentaux et le trait la modélisation.

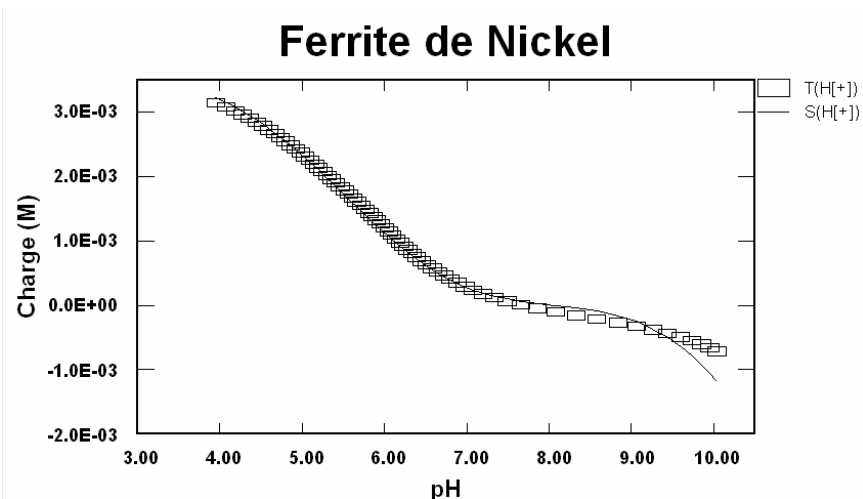


Figure 0.6 : Modélisation au moyen du logiciel FITEQL de la courbe de titrage acide-base de la ferrite de nickel à 25°C et en milieu KCl 10^{-2} M. L'axe des ordonnées donne la valeur de la charge de surface en mol.L^{-1} (M). Les carrés représentent les points expérimentaux et le trait la modélisation.

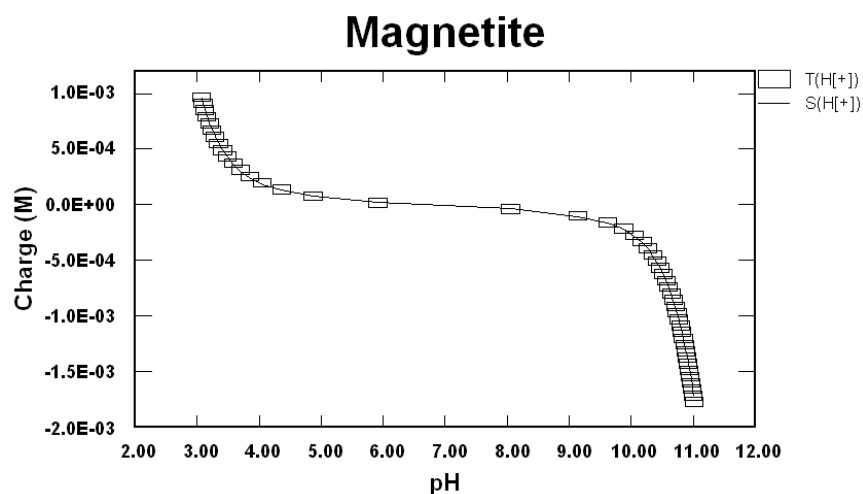


Figure 0.7 : Modélisation au moyen du logiciel FITEQL de la courbe de titrage acide-base de la magnétite à 25°C et en milieu KCl 10⁻² M. L'axe des ordonnées donne la valeur de la charge de surface en mol.L⁻¹ (M). Les carrés représentent les points expérimentaux et le trait la modélisation.

Annexe 7 : Principe de fonctionnement du zétamètre Malvern Zetasizer Nano HT.

Le potentiel zêta est calculé en mesurant la mobilité électrophorétique des particules, c'est-à-dire la vitesse de ces dernières soumises à l'action d'un champ électrique. Ce déplacement est proportionnel à la charge portée par la particule. La vitesse des particules est mesurée au centre du capillaire (Figure 0.8).

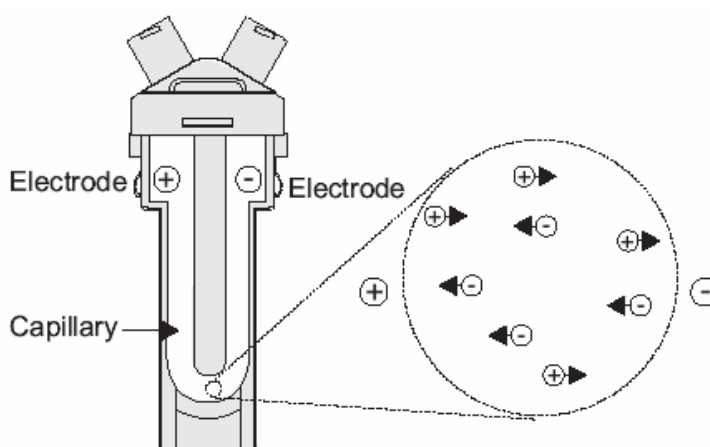


Figure 0.8 : Schéma d'une cellule de zétamétrie. Les signes + et - représentent respectivement les cations et les anions dans le liquide.

La mobilité électrophorétique est entachée d'une erreur due à la mobilité électroosmotique qui correspond au déplacement du liquide dans un capillaire sous l'action d'un champ électrique. Les parois du capillaire possèdent des groupes fonctionnels capables de s'ioniser. Afin de conserver l'électroneutralité, cette charge provoque l'accumulation de contre-ions près des parois pour former « une couche ». Il se crée ainsi un gradient de concentration en contre-ions entre la surface et le cœur de la solution. Sous l'effet d'un champ électrique, cette couche se déplace entraînant le liquide avec elle. La vitesse de ce dernier est appelée mobilité électroosmotique et elle s'additionne ou se soustrait (selon le signe de la charge des parois du capillaire) à la mobilité électrophorétique.

Il existe une zone où la mobilité électrophorétique est nulle, appelée plan stationnaire. C'est dans cette zone que la mobilité électrophorétique est mesurée au moyen d'un laser par vélocimétrie Doppler laser (Figure 0.9).

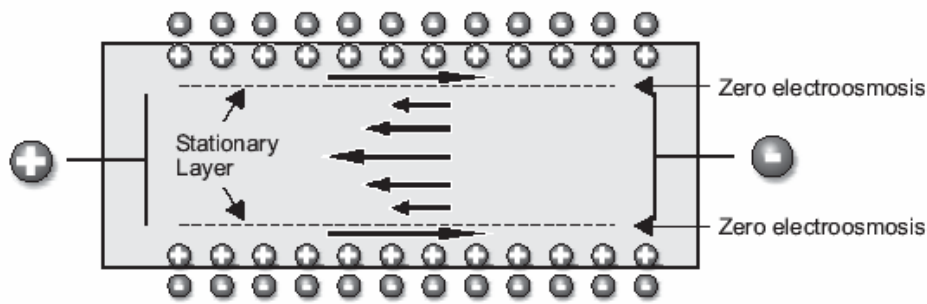


Figure 0.9 : Profil de vitesse du liquide soumis à une différence de potentiel, dans un capillaire.

Afin d'éliminer la mobilité électroosmotique et pouvoir mesurer la mobilité électrophorétique au centre du capillaire, Malvern utilise la technique brevetée sous le nom de M3-PALS (M3 se rapporte au type de champ électrique appliqué et PALS (*Phase Analysis Light Scattering*) se rapporte à la mesure de la vitesse par effet Doppler.

La technique M3

Cette technique permet de s'affranchir de la mobilité électroosmotique. Elle consiste à effectuer deux types de mesure :

- une mesure de vitesse de particules en appliquant un champ électrique alternatif à faible fréquence (Slow Field Reversal) pour s'affranchir des effets de polarisation des électrodes et,
- une mesure de vitesse en appliquant un champ électrique à haute fréquence (Fast Field Reversal) pour s'affranchir de la mobilité électroosmotique. En effet, à haute fréquence, le fluide reste immobile alors que les particules se déplacent.

La mesure sous champ électrique de faible fréquence permet d'obtenir une distribution de la vitesse des particules puisqu'elle est faite sur un grand nombre de particules. Par contre, cette mesure est entachée d'une erreur due à la mobilité électroosmotique (Figure 0.10).

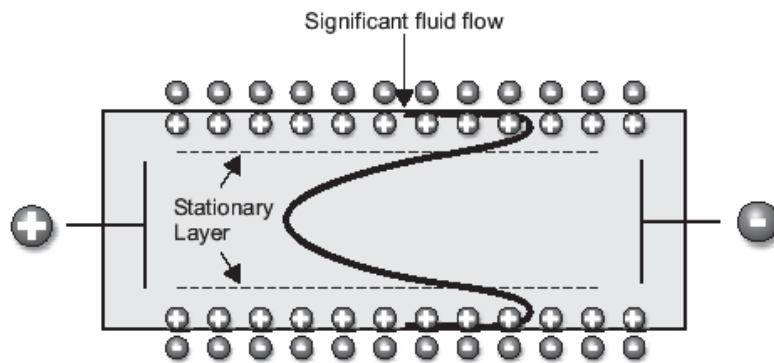


Figure 0.10 : Profil de vitesse du fluide dans le capillaire sous l'effet d'un champ électrique de basse fréquence.

La mesure de la vitesse des particules sous champ électrique de plus haute fréquence est très rapide et très précise car elle est exempte de la mobilité électroosmotique. Par contre, la mesure est faite sur un nombre plus réduit de particules (Figure 0.11).

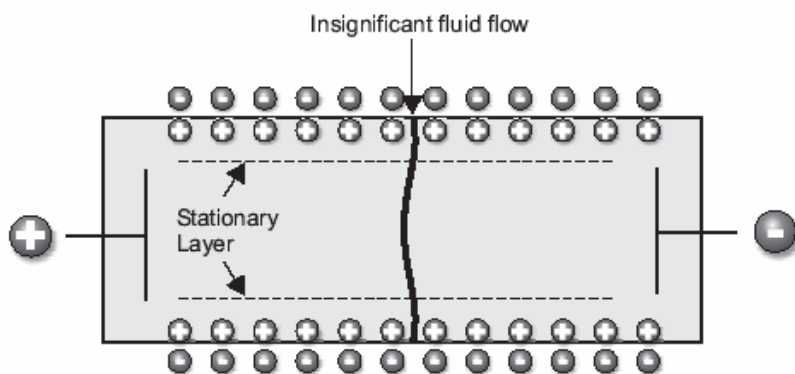


Figure 0.11 : Profil de vitesse du fluide dans un capillaire sous l'effet d'un champ électrique de haute fréquence.

La mobilité électrophorétique résultante de ces deux opérations est obtenue par différence entre les mesures effectuées à faible fréquence et à plus haute fréquence. Cette opération permet d'obtenir une très bonne précision sur la distribution de vitesse des particules.

La technique PALS (Phase Analysis Light Scattering)

Cette technique permet d'améliorer la précision et la sensibilité de la mesure de vitesse. La façon la plus courante de mesurer la vitesse des particules est d'analyser le décalage en fréquence d'un faisceau laser causé par le mouvement des particules (effet Doppler). La technique PALS utilise également l'effet Doppler mais analyse le décalage de phase entre un faisceau laser de référence et un faisceau diffusé, par les particules, d'un angle de 17° par rapport au trajet du faisceau incident. Ce décalage est proportionnel à la vitesse de la particule (Figure 0.12).

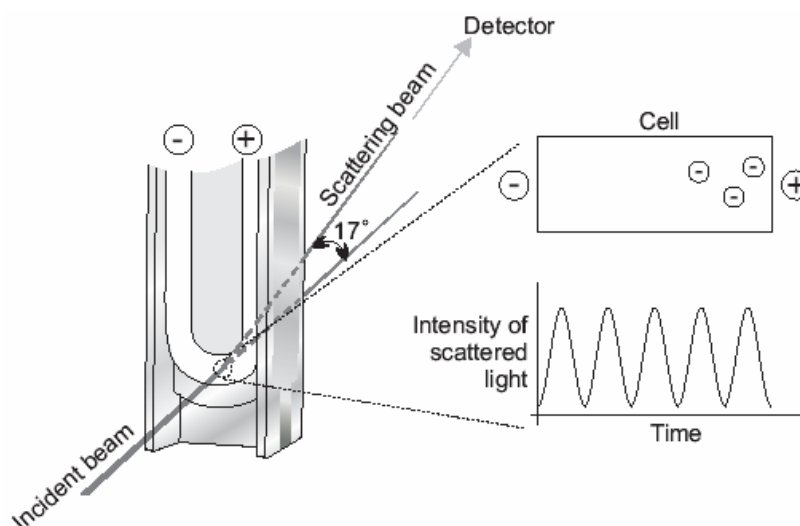


Figure 0.12 : Principe de mesure par vélocimétrie Doppler laser.

Régulation en température

Le zétamètre utilisé permet une régulation en température efficace, à $\pm 0,1^\circ\text{C}$ près, au moyen d'un module à effet Peltier. Afin de minimiser le temps de chauffage du liquide dans la cellule de mesure, la solution est au préalable chauffée à la température de l'essai à $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Annexe 8 : Conditions expérimentales de détermination du potentiel zêta de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4).

Les mesures sont effectuées au moyen d'un zétamètre Malvern Zetasizer Nano HT (Annexe 7).

Limitations en température

La mesure du potentiel zêta se fait jusqu'à 70°C. Cette limite est imposée par les cellules de mesure qui sont en polycarbonate. Ce matériau est un polymère issu de la polycondensation du 4,4'-dihydroxy-2,2-diphénylpropane (ou bisphénol A : $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$) et d'un carbonate (XCO_3^{2-}) en présence de dichlorure de méthanoyle (phosgène : COCl_2) [6]. La tenue en température du polycarbonate est excellente jusqu'à 120°C. Cependant, il est très sensible à l'eau et aux ultraviolets. En effet, lorsqu'il est plongé dans de l'eau, à des températures supérieures à 60-70°C, il s'hydrolyse fortement.

Mesure du pH

Le pH est mesuré en température, avant et après chaque mesure du potentiel zêta, au moyen d'une électrode double jonction Ag/AgCl/KCl 3M Fischer Bioblock Scientific. Sa plage de température de travail est comprise entre -5 et 100°C. Son étalonnage est effectué, une fois par jour, avec des solutions tampons HANNA Instruments. Le Tableau 0.5 donne la valeur du pH des tampons.

Tableau 0.5: Valeur du pH, à 5, 25 et 70°C, des solutions tampons utilisées.

	Solution tampon A	Solution tampon B	Solution tampon C
5°C	4,00 ± 0,01	7,10 ± 0,01	10,24 ± 0,01
25°C	4,01 ± 0,01	7,01 ± 0,01	10,01 ± 0,01
70°C	4,12 ± 0,01	6,99 ± 0,01	9,75 ± 0,01

[6] W.L. Hawkins, «*Polymers properties and applications : Polymer degradation and stabilization* », vol 8, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.

Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés en boîte-à-gants, sous flux d'azote, afin de minimiser la présence de dioxygène et éviter la carbonatation, c'est-à-dire la dissolution de dioxyde de carbone dans les solutions et en particulier dans les bases utilisées. L'eau et les solutions mères utilisées sont dégazées au moins 30 minutes avant toute utilisation. L'élimination de l'oxygène permet de réduire les réactions d'oxydation éventuelles des poudres, cela est surtout vrai pour la magnétite.

Concentration des suspensions

La magnétite n'a pas été étudiée à 5 et 70°C. En effet, pour cet oxyde et dans ces conditions, la différence de phase est proche de zéro entre le faisceau laser de référence et celui traversant l'échantillon, pour des concentrations de 100 à 1000 ppm. Au-delà, il est très difficile de faire des mesures car la magnétite a tendance à s'agglomérer à cause de ces propriétés magnétiques.

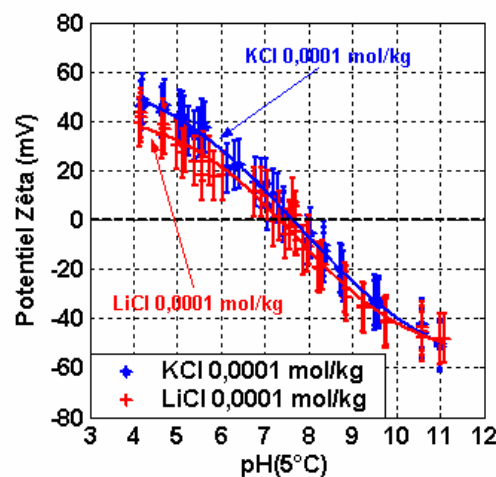
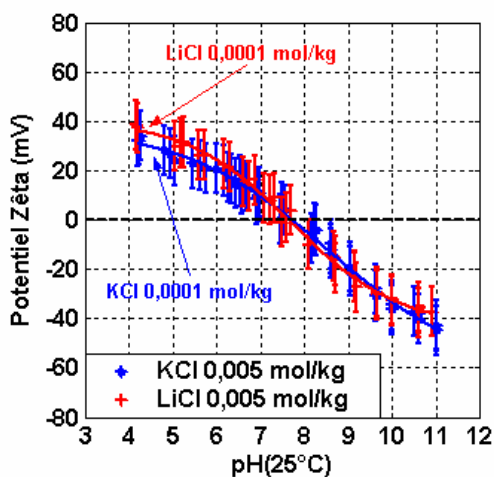
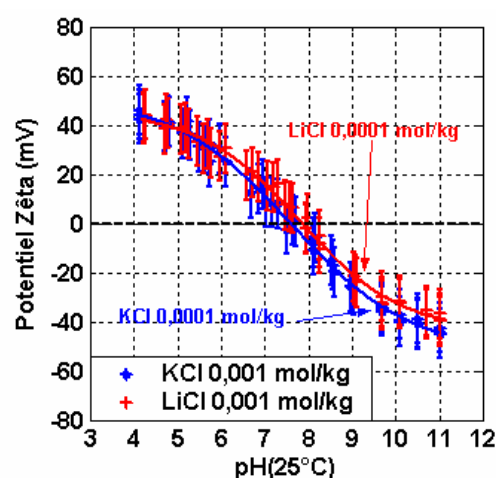
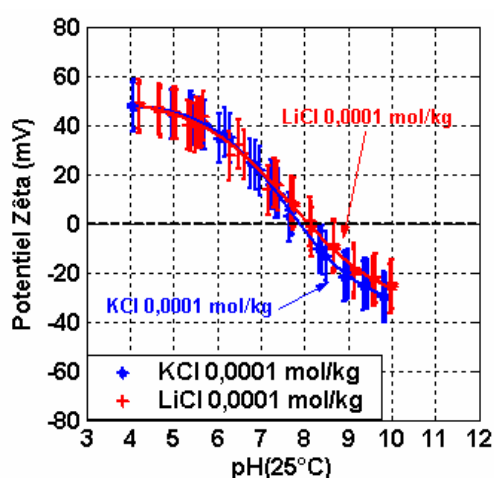
Concentration en sel de fond

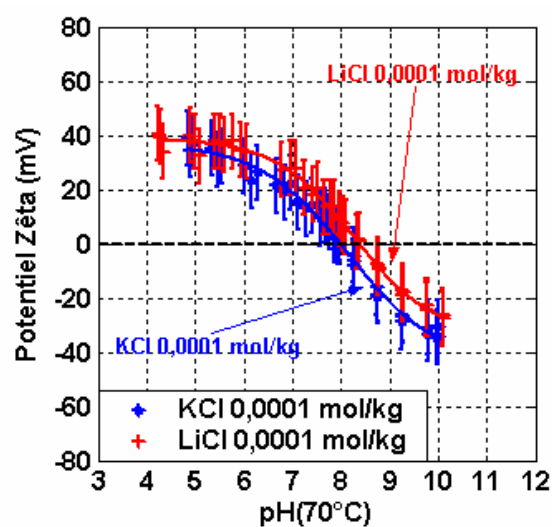
Pour des concentrations en sel de fond supérieures ou égales à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, la conductivité de la solution devient trop importante pour déterminer le potentiel zêta avec le type d'appareillage utilisé dans cette étude. Nous n'effectuerons donc aucune mesure pour des concentrations en sel de fond supérieures $5.10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$.

Annexe 9 : Superposition des courbes de zétamétrie en présence de KCl et de LiCl pour le système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et la magnétite (Fe_3O_4).

La superposition des courbes de zétamétrie des trois oxydes étudiés en milieu KCl et LiCl ne montre pas d'effet particulier lié à l'ion lithium. Les décalages observés ne sont pas jugés significatifs.

Système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 »)





Magnétite (Fe_3O_4)

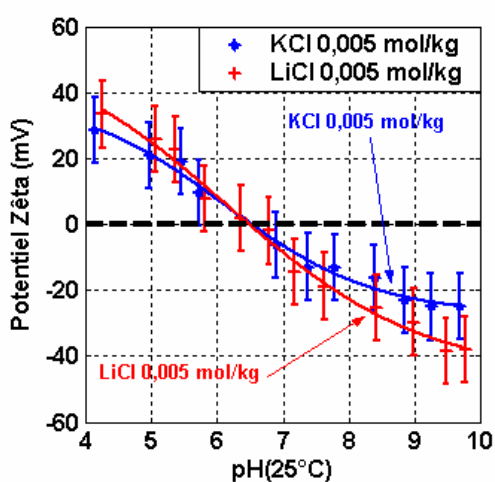
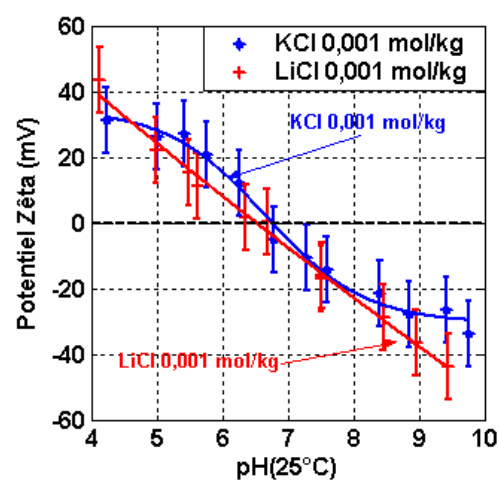
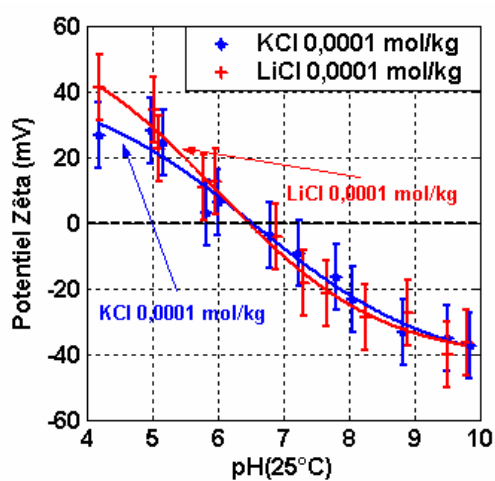


Figure 0.13 : Superposition des courbes de zétamétrie en milieu KCl et LiCl du système ferrite de nickel (5, 25 et 70°C) et de la magnétite (25°C).

Annexe 10 : Valeurs du point isoélectrique en fonction de la température (5, 25 et 70°C), de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) et du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 »).

Tableau 0.6 : Point isoélectrique de la ferrite de cobalt entre 5, 25 et 70°C en présence de KCl ($10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$) et de LiCl ($10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$).

Température (°C)	KCl	LiCl
5	$6,7 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,4$
25	$6,5 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,4$
70	$6,2 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,4$

Tableau 0.7 : Point isoélectrique du système ferrite de nickel entre 5, 25 et 70°C en présence de KCl ($10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$) et de LiCl ($10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$).

Température (°C)	KCl	LiCl
5	$7,6 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,5$
25	$7,8 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,5$
70	$8,0 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,5$

Les Figure 0.14 et Figure 0.15 permettent de visualiser les effets de la température sur les courbes de zétamétrie de la ferrite de cobalt et du système ferrite de nickel en milieu KCl et LiCl. Les courbes à 5, 25 et 70°C sont superposées dans un même graphique. Le pH correspond au pH mesuré en température.

Ferrite de cobalt

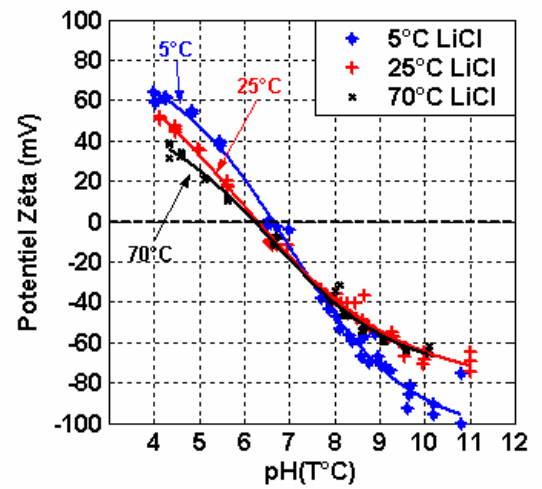
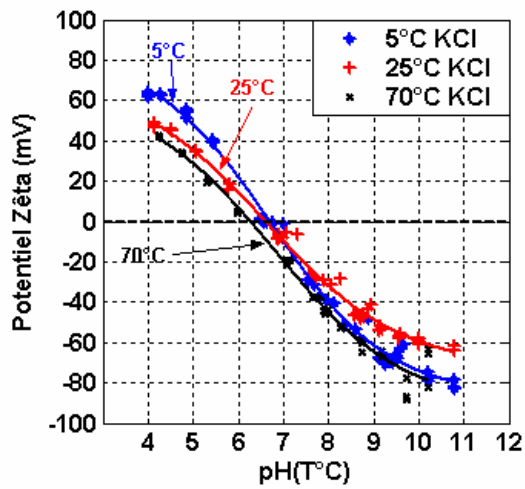


Figure 0.14 : Superposition des courbes de zétamétrie de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) obtenues à 5, 25 et 70°C en présence de $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$.

Ferrite de nickel

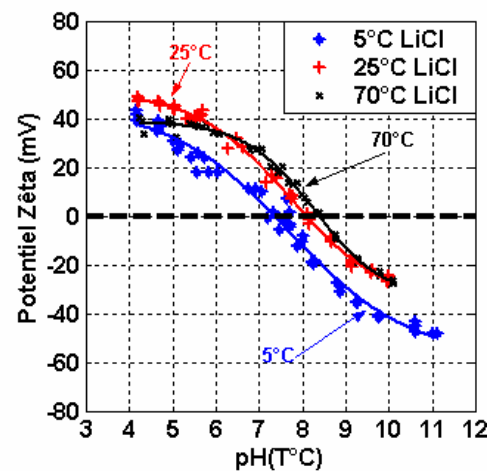
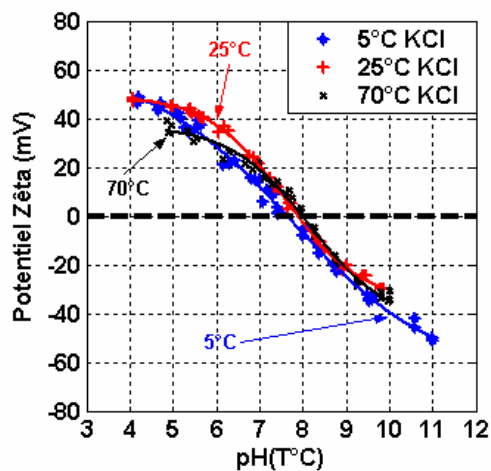


Figure 0.15 : Superposition des courbes de zétamétrie de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) obtenues à 5, 25 et 70°C en présence de $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$.

Annexe 11 : Influence des borates sur le potentiel zêta de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (NiFe_2O_4) et de la magnétite (Fe_3O_4) à 25 et 70°C en milieu KCl et LiCl.

Le potentiel zêta de la ferrite de cobalt (Figure 0.16), du système ferrite de nickel (Figure 0.17) et de la magnétite (Figure 0.18) diminue lorsque la concentration en borates augmente dans le milieu. L'effet est maximum en présence de 2000 ppm de bore. Pour rappel, l'incertitude sur le potentiel zêta est de ± 10 mV.

Ferrite de cobalt (CoFe_2O_4)

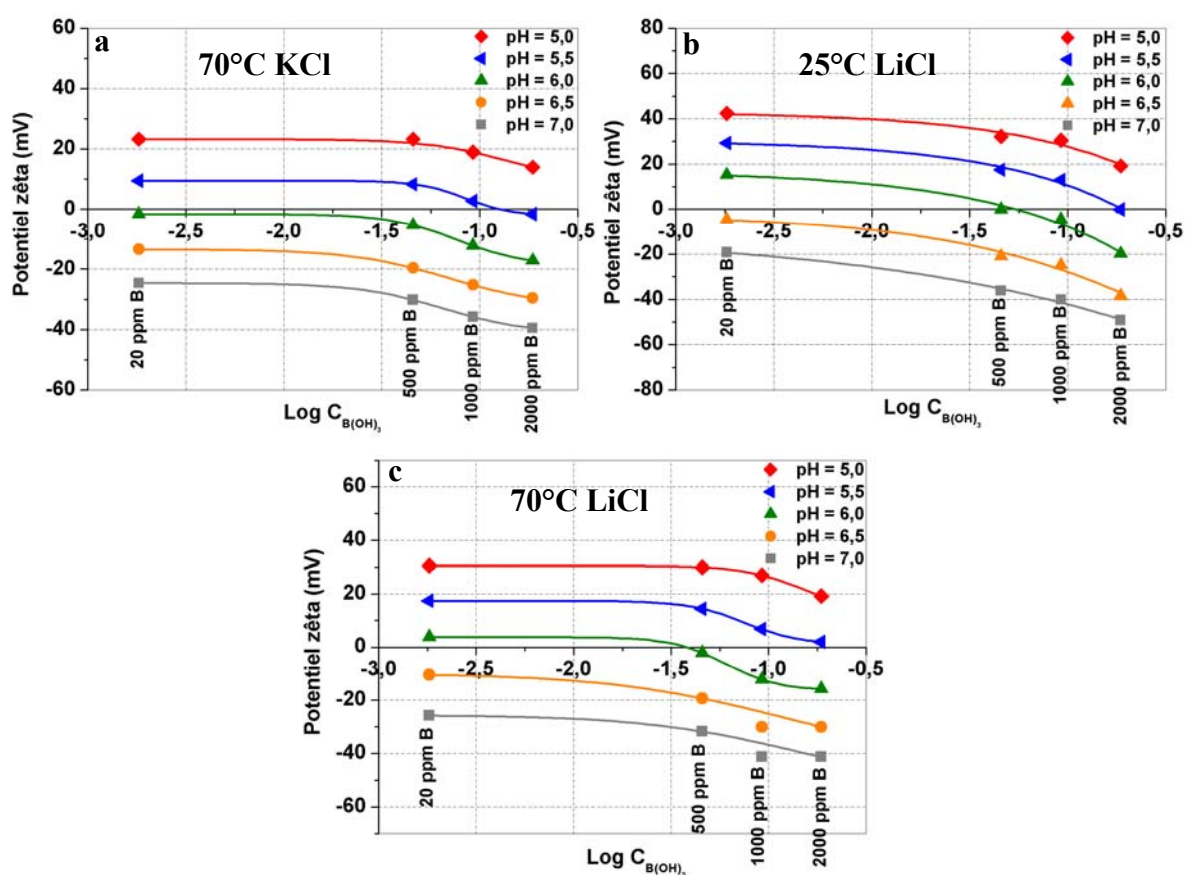


Figure 0.16 : Influence des borates sur le potentiel zêta de la ferrite de cobalt : a) à 70°C en milieu KCl 10^{-4} mol.kg⁻¹, b) à 25°C en milieu LiCl 10^{-4} mol.kg⁻¹, c) à 70°C en milieu LiCl 10^{-4} mol.kg⁻¹. Les concentrations élémentaires en bore sont de 20, 500, 1000 et 2000 ppm.

Système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 »)

A pH 5 et 5,5 (Figure 0.17 a), le potentiel zêta, en présence de 2000 ppm de bore, semble avoir une valeur supérieure aux valeurs habituellement obtenues.

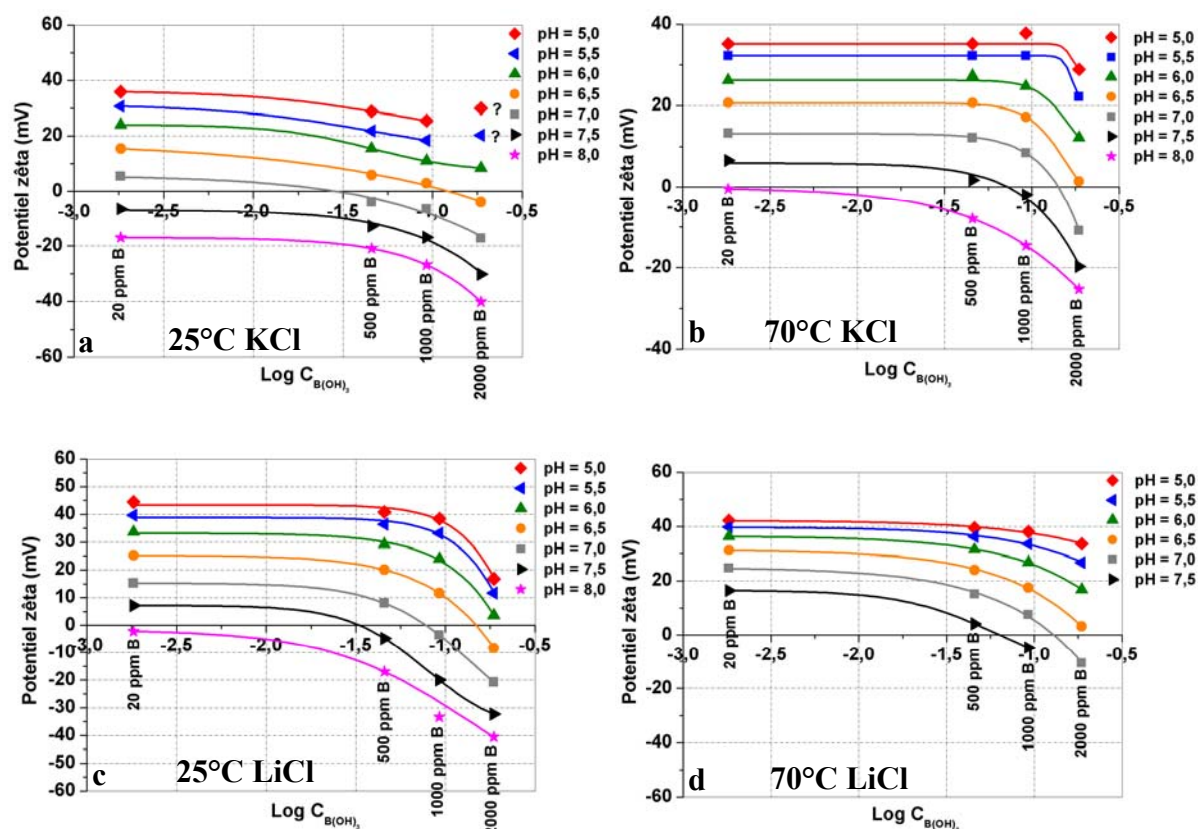


Figure 0.17 : Influence des borates sur le potentiel zêta du système ferrite de nickel : a) à 25°C en milieu $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$, b) à 70°C en milieu $\text{KCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$, c) à 25°C en milieu $\text{LiCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$, d) 70°C en milieu $\text{LiCl } 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$. Les concentrations élémentaires en bore sont de 20, 500, 1000 et 2000 ppm. « ? » = valeurs élevées par rapport à ce qui est attendu.

Magnétite Fe_3O_4

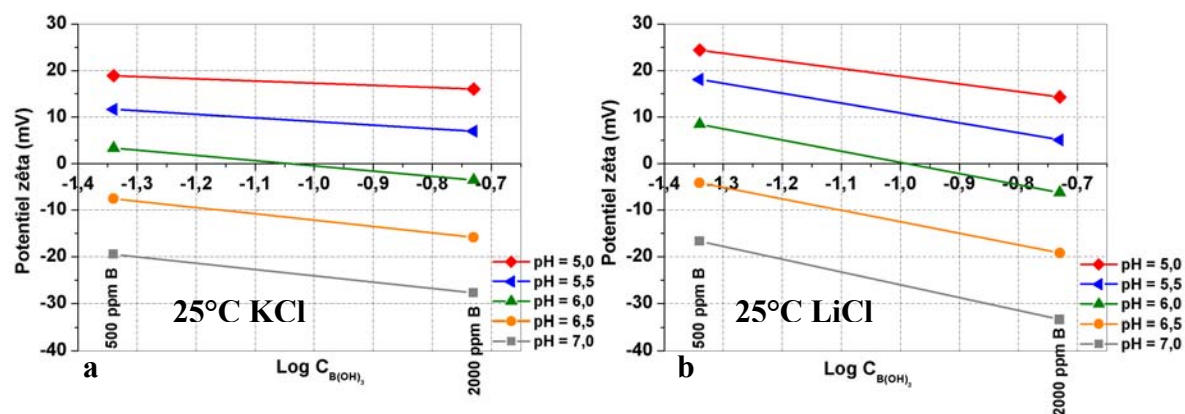


Figure 0.18 : Influence des borates sur le potentiel zêta de la magnétite : a) à 25°C en milieu KCl $10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$, b) à 25°C en milieu LiCl $10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$. Les concentrations élémentaires en bore sont de 500 et 2000 ppm.

Annexe 12 : Evolution du point isoélectrique en présence de borates, à 25 et 70°C, de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et de la magnétite (Fe_3O_4).

Tableau 0.8 : Evolution du point isoélectrique de la ferrite de cobalt, ferrite de nickel et de la magnétite, à 25°C, en présence de 0, 20, 500, 1000 et 2000 ppm de bore, en milieu KCl ($10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$) et LiCl ($10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$).

Concentration en bore (ppm)	0	20	500	1000	2000
CoFe_2O_4					
$\text{KCl } 10^{-4} \text{ M}$	$6,5 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$
$\text{LiCl } 10^{-4} \text{ M}$	$6,3 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,4$
« NiFe_2O_4 »					
$\text{KCl } 10^{-4} \text{ M}$	$7,9 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,2$
$\text{LiCl } 10^{-4} \text{ M}$	$8,1 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,5$	$7,3 \pm 0,5$	$6,9 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,5$
Fe_3O_4					
$\text{KCl } 10^{-4} \text{ M}$	$6,5 \pm 0,3$	-	$6,2 \pm 0,3$	-	$5,8 \pm 0,3$
$\text{LiCl } 10^{-4} \text{ M}$	$6,5 \pm 0,3$	-	$6,4 \pm 0,3$	-	$5,7 \pm 0,3$

Tableau 0.9 : Evolution du point isoélectrique, à 70°C, en présence de 0, 20, 500, 1000 et 2000 ppm de bore, de la ferrite de cobalt et du système ferrite de nickel. Deux sels de fond sont utilisés : KCl à $10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$ et LiCl à $10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$.

Concentration en bore (ppm)	0	20	500	1000	2000
CoFe_2O_4					
$\text{KCl } 10^{-4} \text{ M}$	$6,2 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,6$	$5,8 \pm 0,6$	$5,6 \pm 0,6$	$5,4 \pm 0,6$
$\text{LiCl } 10^{-4} \text{ M}$	$6,2 \pm 0,6$	$6,2 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,6$	$5,7 \pm 0,6$	$5,5 \pm 0,6$
« NiFe_2O_4 »					
$\text{KCl } 10^{-4} \text{ M}$	$8,0 \pm 0,6$	$8,0 \pm 0,6$	$7,6 \pm 0,6$	$7,4 \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,6$
$\text{LiCl } 10^{-4} \text{ M}$	$8,4 \pm 0,6$	$8,4 \pm 0,6$	$7,7 \pm 0,6$	$7,3 \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,6$

Annexe 13 : Détermination de la constante de complexation des borates à la surface de la ferrite de cobalt, du système ferrite de nickel et de la magnétite.

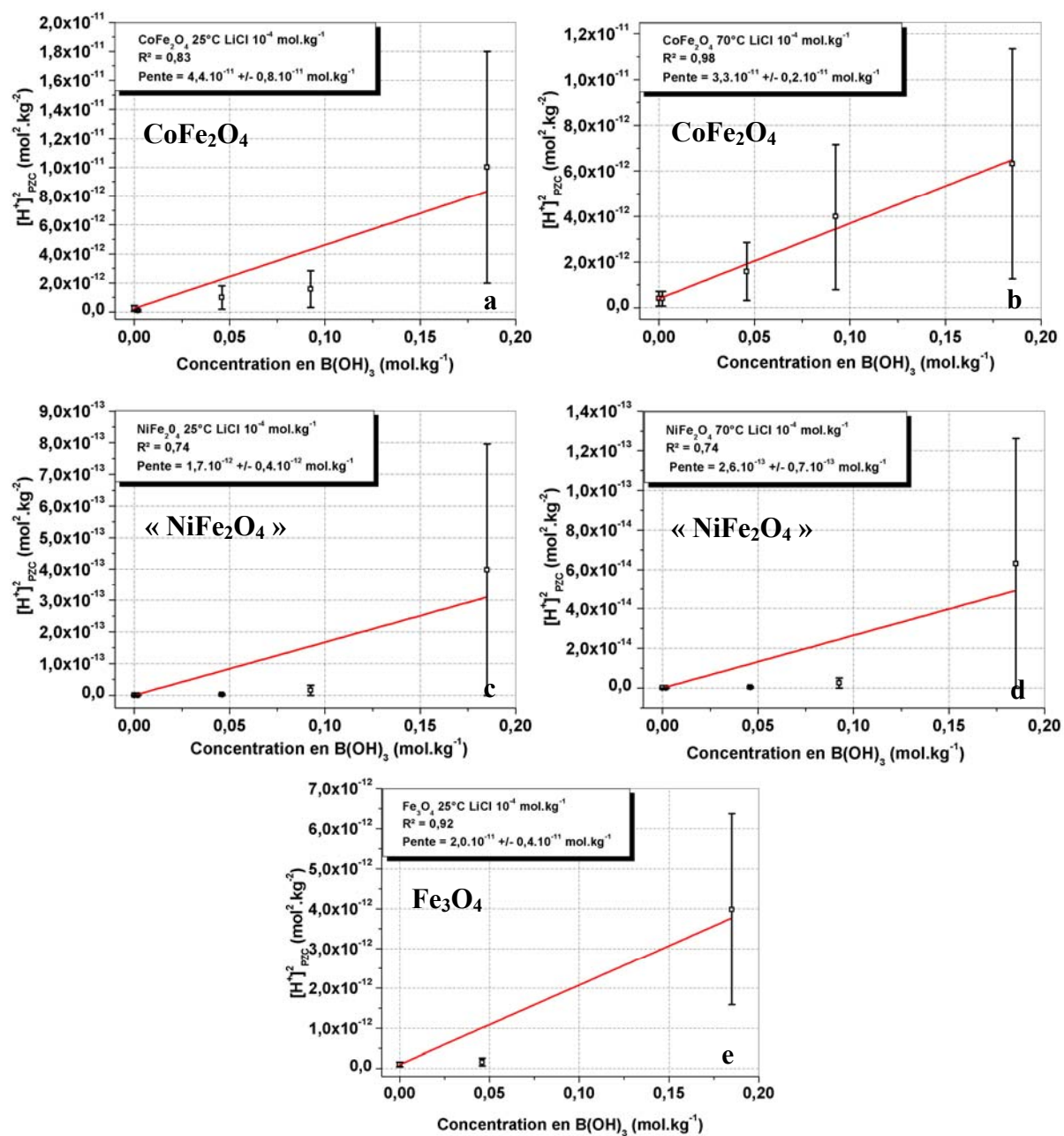
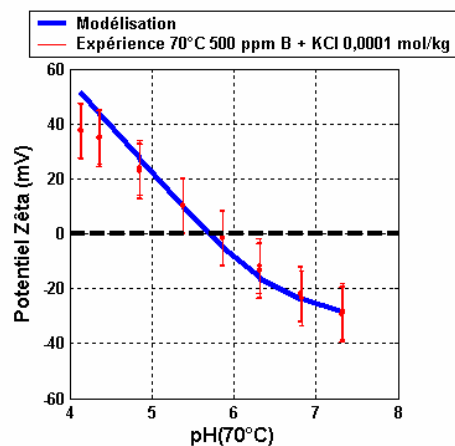
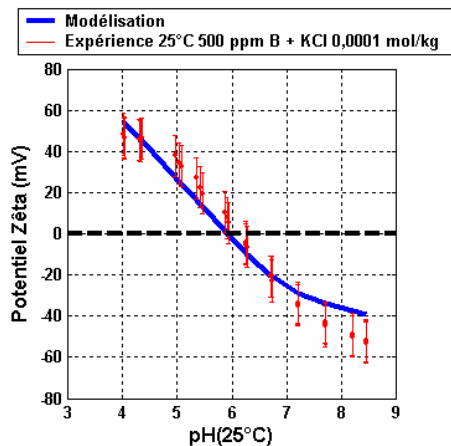
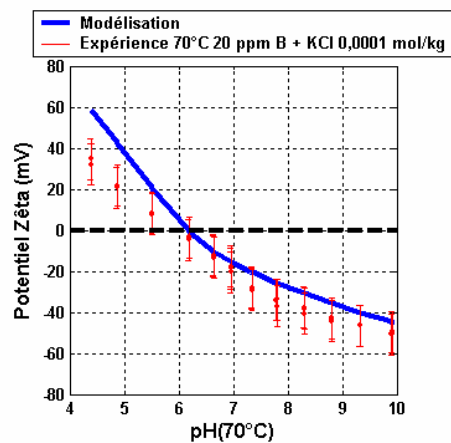
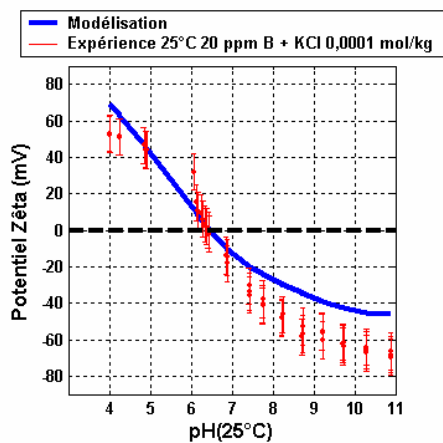
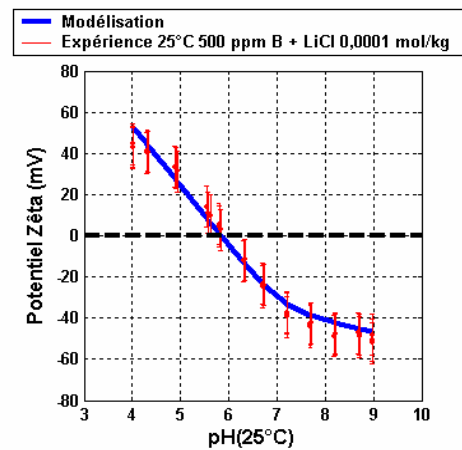
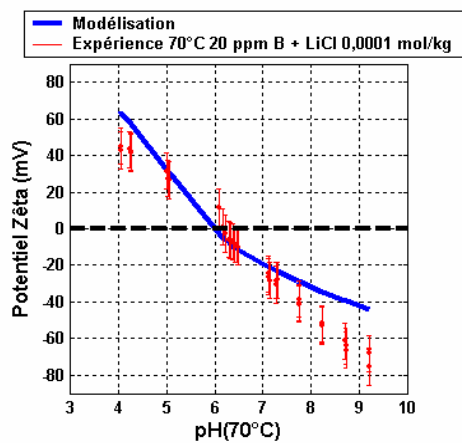
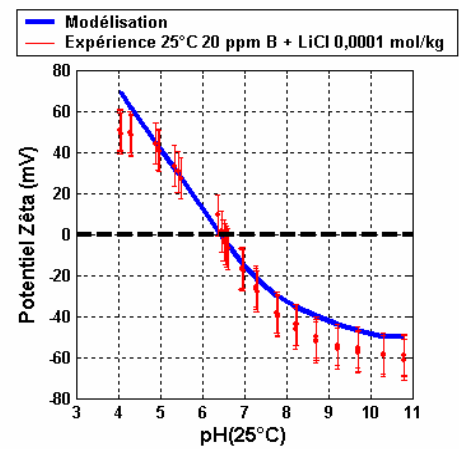
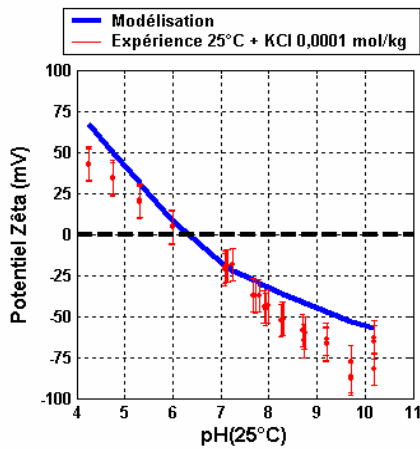
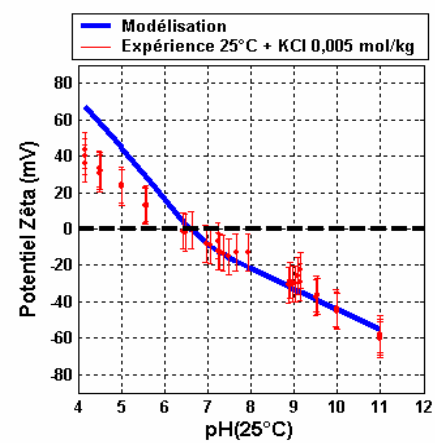
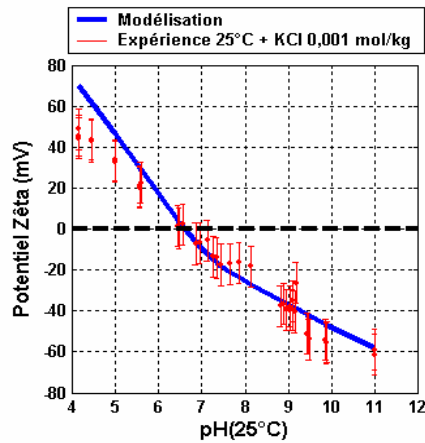
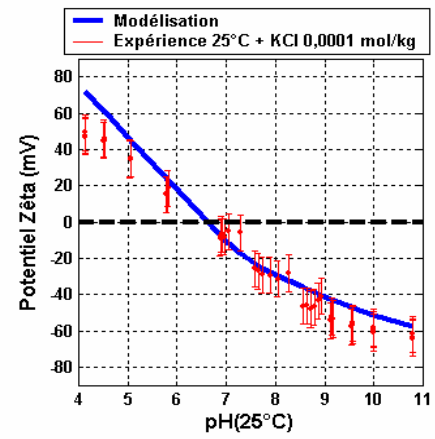
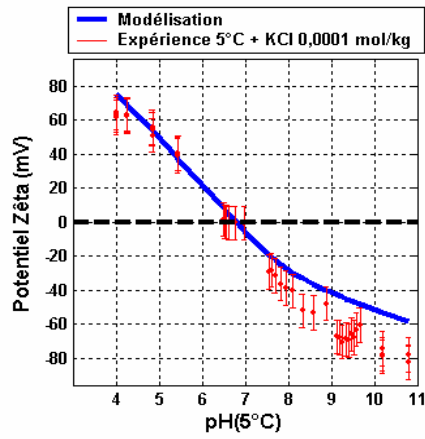


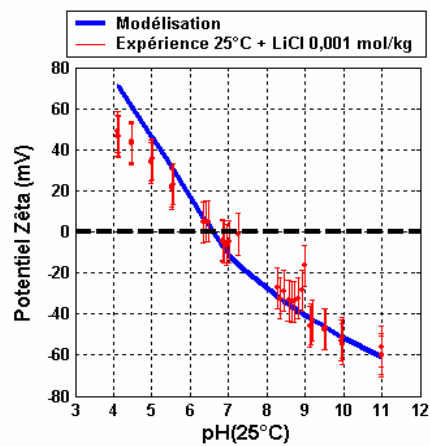
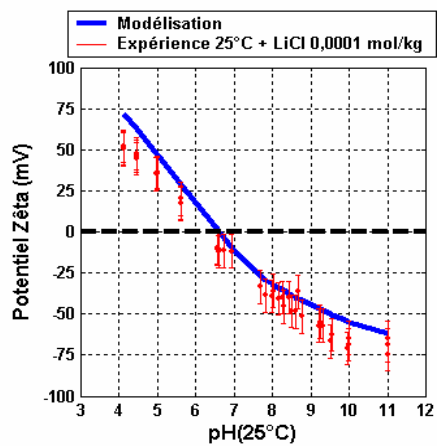
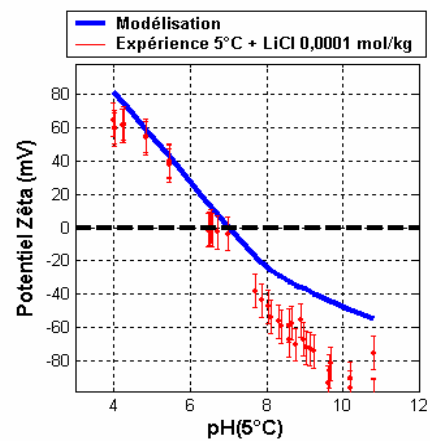
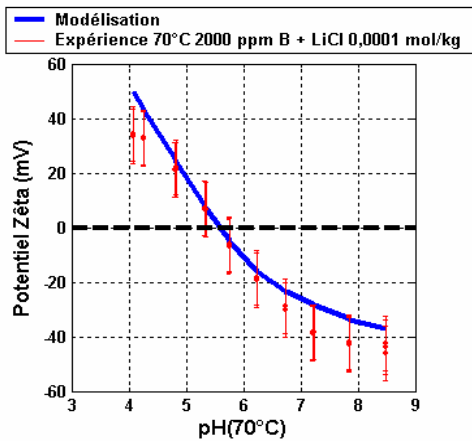
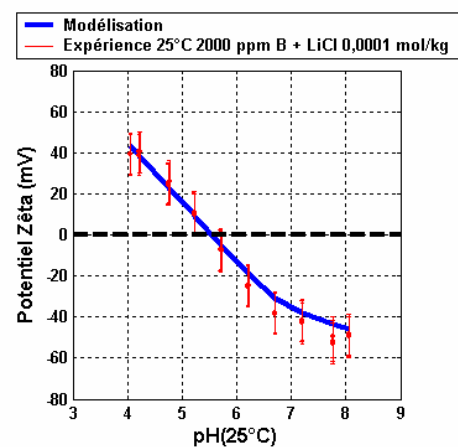
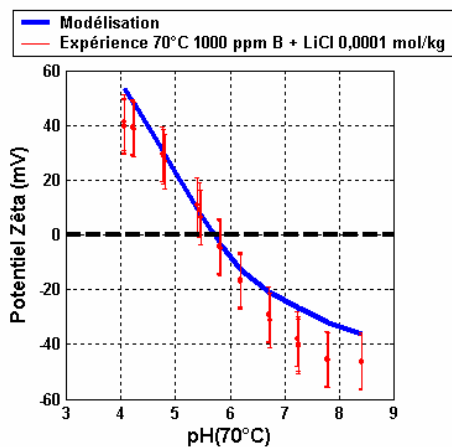
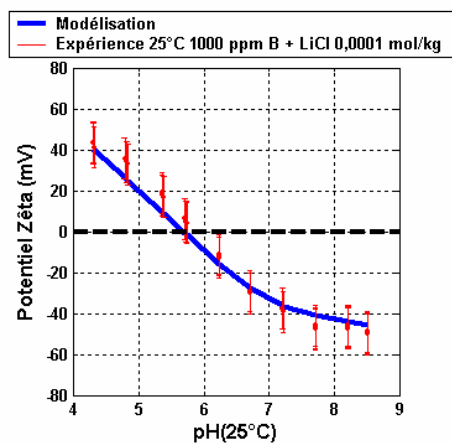
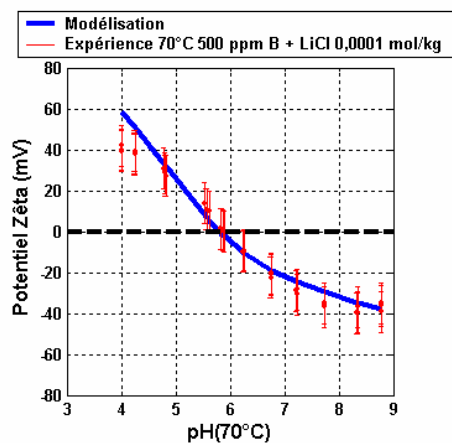
Figure 0.19 : Evolution de $[H^+]^2_{PZC}$ en fonction de la concentration totale en acide borique ($B(OH)_3$) introduite en solution : a) Ferrite de cobalt à 25°C, en présence de LiCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹, b) Ferrite de cobalt à 70°C, en présence de LiCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹, c) Ferrite de nickel à 25°C, en présence de LiCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹, d) ferrite de nickel à 70°C, en présence de LiCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹, e) Magnétite à 25°C, en présence de LiCl 10⁻⁴ mol.kg⁻¹.

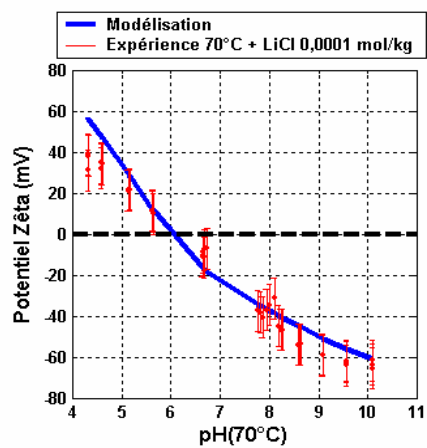
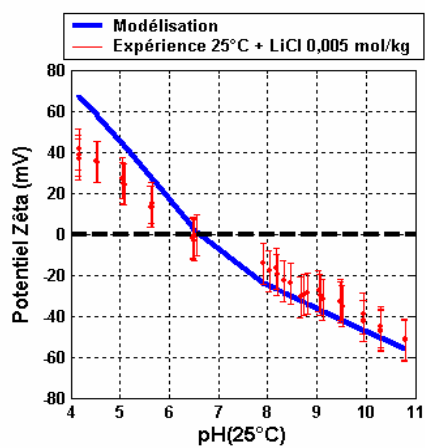
Annexe 14 : Modélisation des courbes de zétamétrie de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et de la magnétite (Fe_3O_4).

Ferrite de cobalt

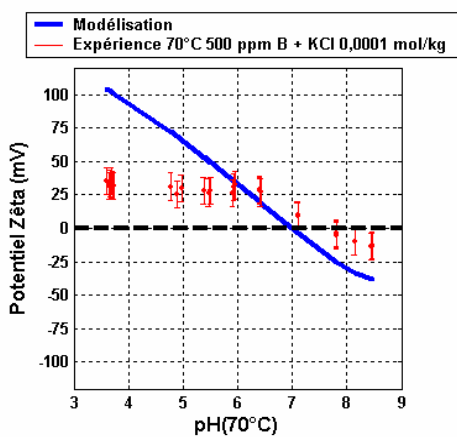
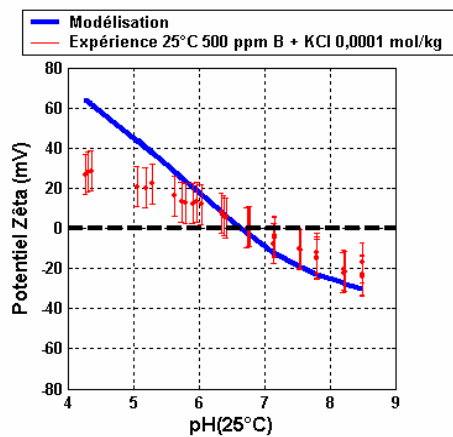
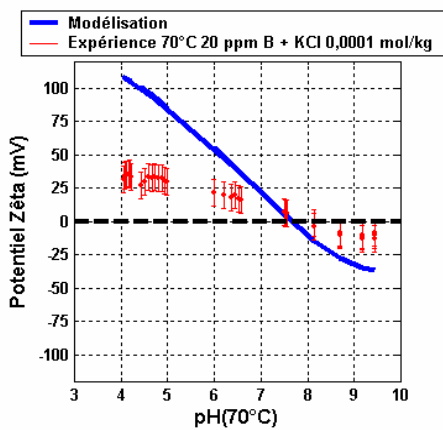
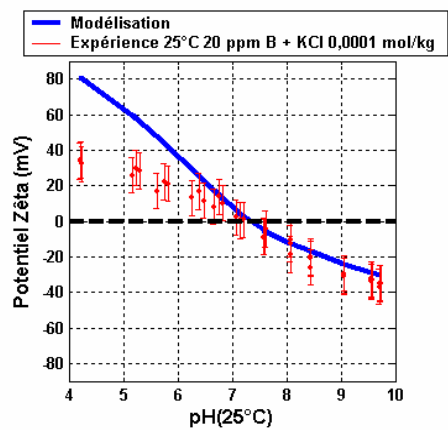


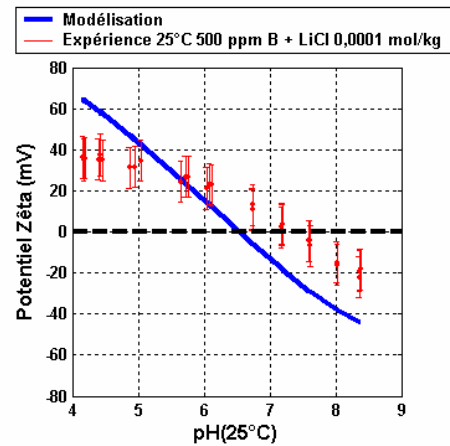
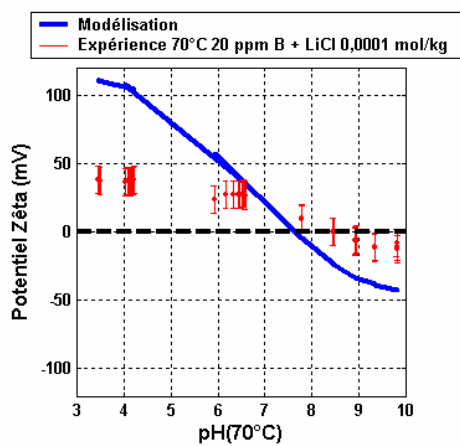
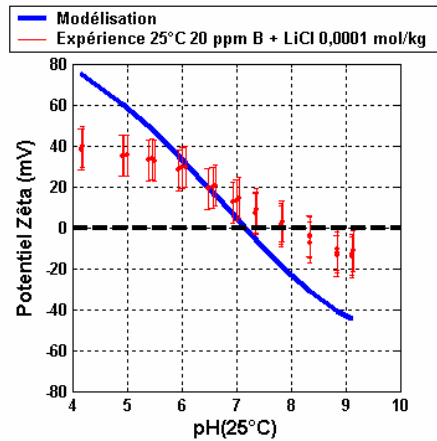
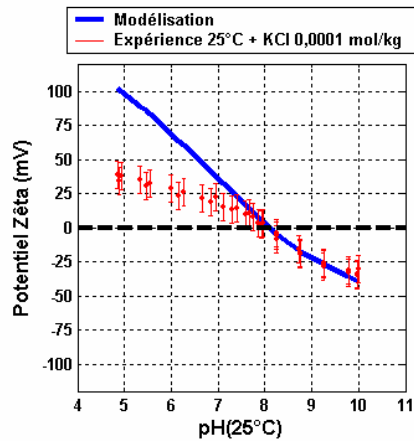
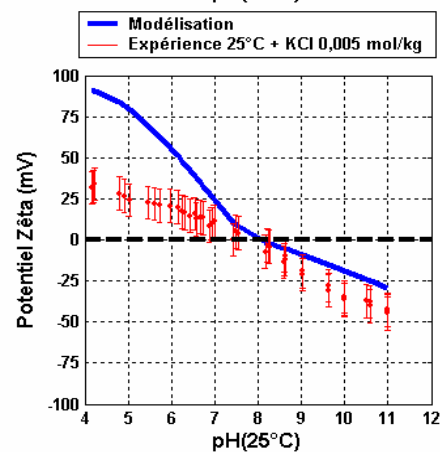
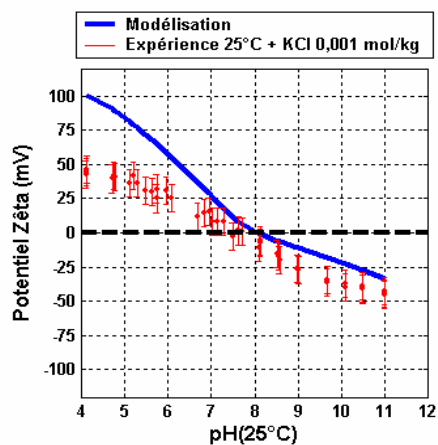
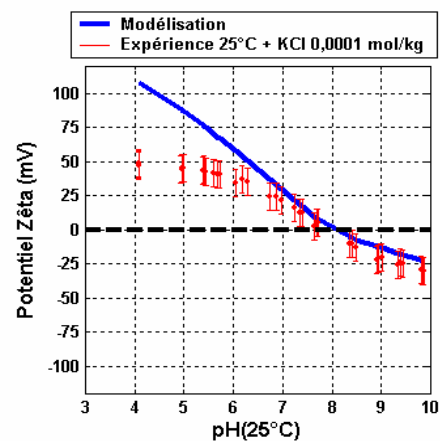
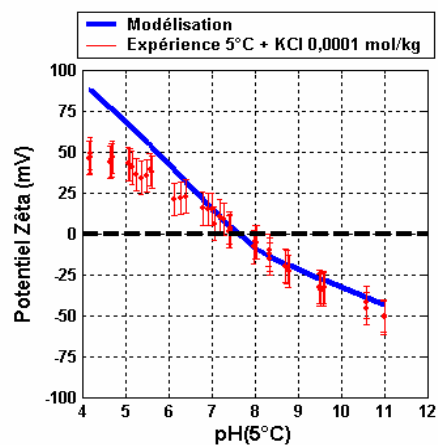


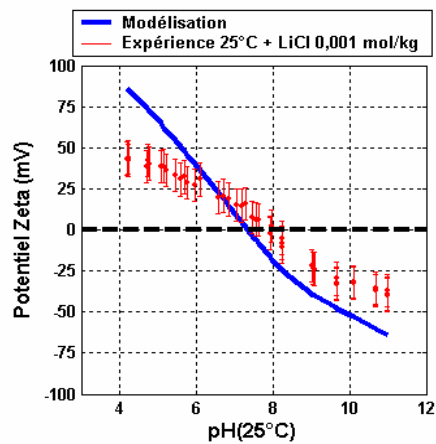
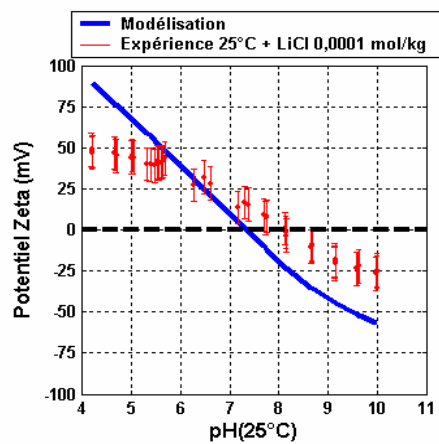
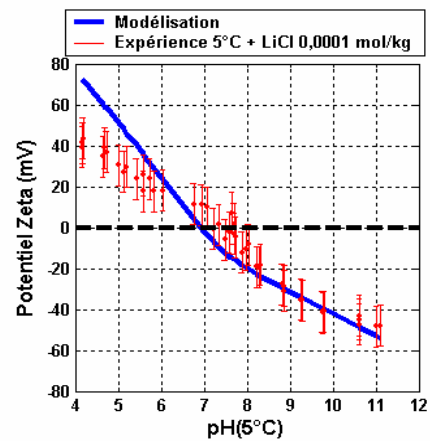
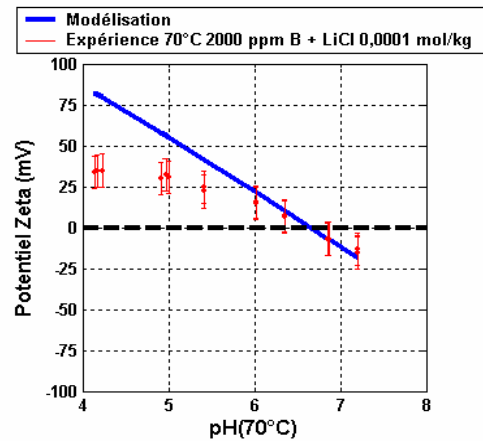
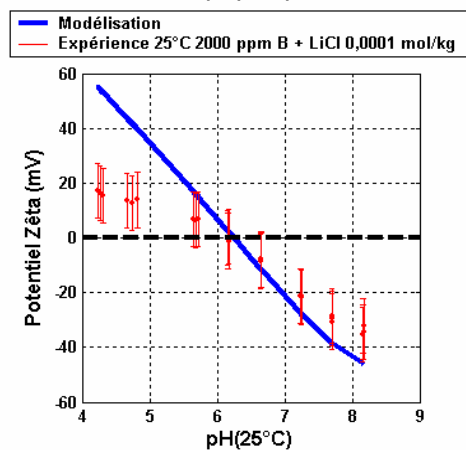
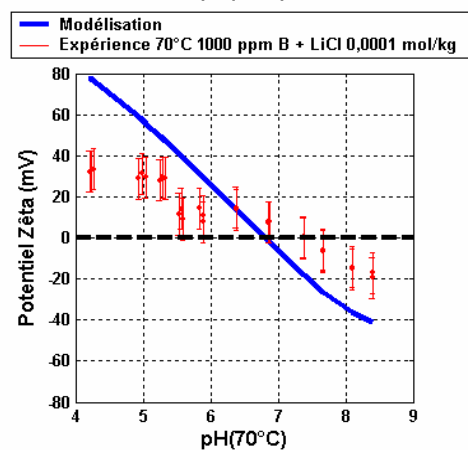
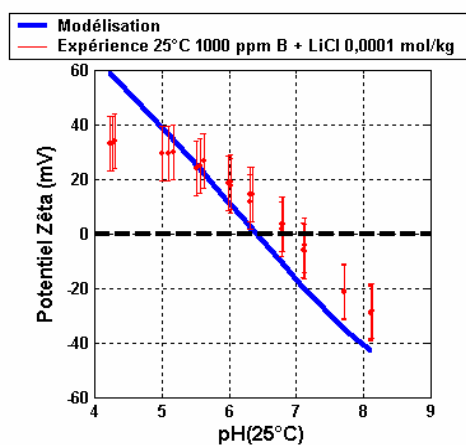
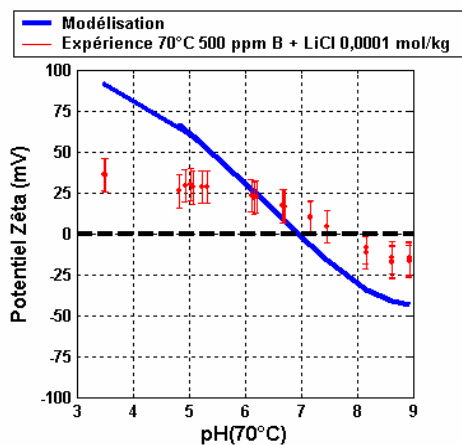


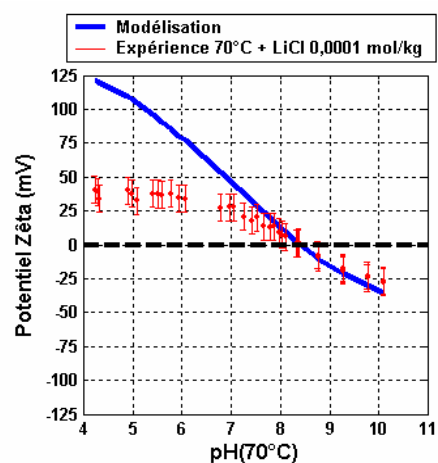
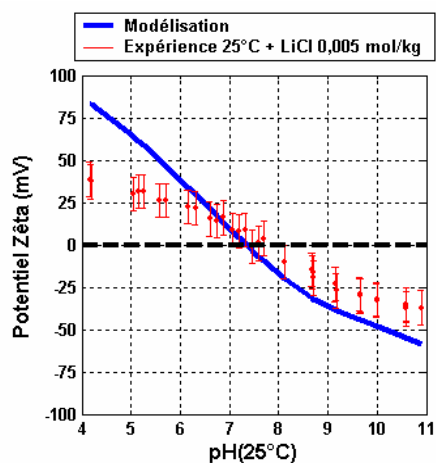


Système « ferrite de nickel »

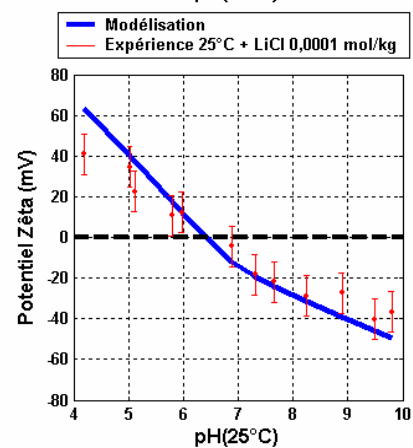
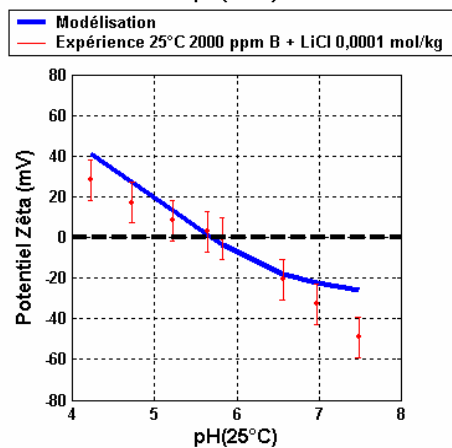
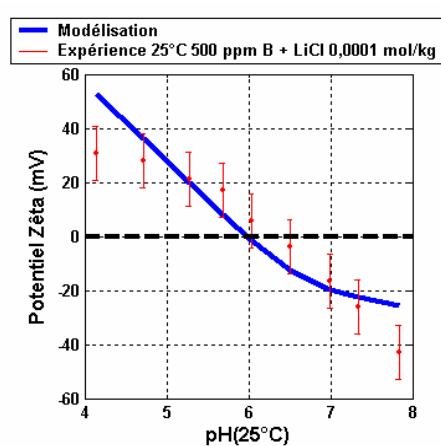
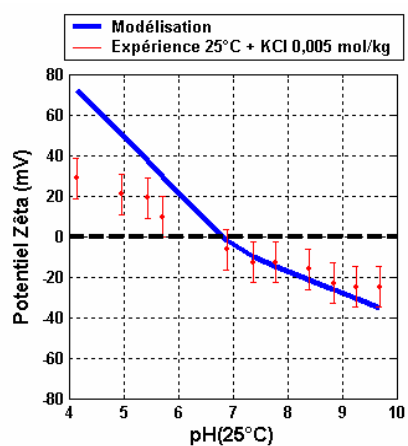








Magnétite



Annexe 15 : Caractéristiques des solutions tampons utilisées pour l'étalonnage de l'électrode de pH entre 25 et 125°C.

Le Tableau 0.10 donne le pH en température des solutions tampons utilisées pour l'étalonnage de l'électrode de pH, lors du titrage de masse, jusqu'à 125°C.

Tableau 0.10: pH des solutions tampons utilisées en fonction de la température [7].

Solutions tampons	Températures (°C)				
	25	50	70	90	125
CH₃COOH (0,01 mol.kg⁻¹)/CH₃COONa (0,01 mol.kg⁻¹)	4,71	4,74	4,8	4,88	4,93
Na₂B₄O₇.10H₂O (0,05 mol.kg⁻¹)	9,18	8,98	8,90	8,94	-
Na₂B₄O₇.10H₂O (0,01 mol.kg⁻¹)	-	-	-	-	8,75

CH₃COOH = acide acétique, CH₃COONa : acetate de sodium et Na₂B₄O₇.10H₂O = tétraborate de sodium.

[7] H. Glaster, « *pH measurement – Fundamentals, methods, Applications instrumentation*, VCH Verlag. Weinheim, 1991.

Annexe 16 : Description de l'électrode de pH en zircone dopée à l'yttrium et de la référence EDF refroidie et sous pression Ag/AgCl.

Electrode de pH en zircone dopée à l'yttrium

Principe

Entre 250 et 320°C, le pH est mesuré au moyen d'une électrode en zircone dopée à l'yttrium. A l'origine cette électrode a été décrite par Niedrach [8] comme électrode de référence et électrode de pH puis utilisée pour mesurer le pH de solution dans le domaine supercritique [9,10,11,12,13,14]. La partie active de cette électrode est un tube en céramique typiquement constitué de 90 % de zircone (ZrO_2) et de 10 % d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3). Ce tube contient un mélange métal/oxyde métallique jouant le rôle de référence. Dans notre cas, il s'agit de poudre de cuivre (Cu) et d'oxyde de cuivre I (Cu_2O) (Figure 0.20).

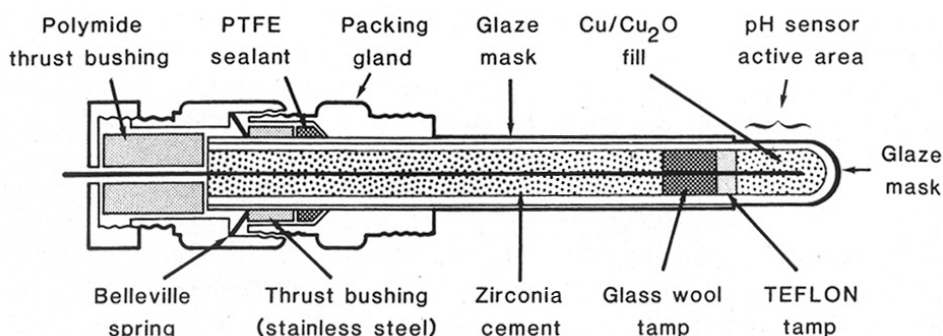
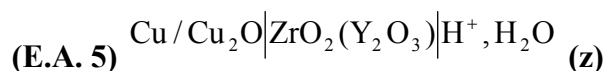


Figure 0.20 : Schéma d'une électrode de pH en zircone dopée à l'yttrium dont le couple de référence est Cu/Cu₂O. PTFE = Téflon [15].

-
- [8] L.W. Niedrach, *J.Electrochem.Soc.*, **1980**, 127, 2122.
[9] D.D. Macdonald, S. Hettiarachchi, S.J. Lenhart, *J.Solution Chem.*, **1988**, 17, 719.
[10] T. Tsuruta et D.D. Macdonald, *J.Electrochem.Soc.*, **1982**, 129, 1221.
[11] S. Hettiarachchi et D.D. Macdonald, *J.Electrochem.Soc.*, **1984**, 131, 2206.
[12] S. Hettiarachchi, P. Kedzierzawski, D.D. Macdonald, *J.Electrochem.Soc.*, **1985**, 132, 1866.
[13] M.J. Danielson et O.H. Koski, *J.Electrochem.Soc.*, **1985**, 132, 296 ; **1985**, 132, 2037.
[14] D.D. Macdonald, S. Hettiarachchi, H. Song, K. Makela, R. Emerson, M. Ben-Haim, *J.Solution Chem.*, **1992**, 21, 849.
[15] M.J. Danielson, O.H. Koski, J. Myers, « *Development of high temperature and pressure Eh and pH sensing instruments* ». Materials Research Society Symposium Proceedings 26. New York-North-Holland. 1984, p 153.

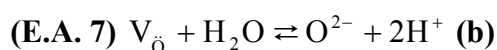
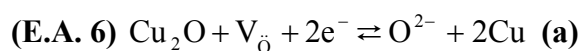
La chaîne électrochimique de la partie active de l'électrode de pH peut être décrite schématiquement comme suit :



$$\Phi_{r,r} \quad I \quad \Phi_{z,r} \quad \Phi_{z,s} \quad II \quad \Phi_{s,s}$$

où Φ représente le potentiel électrique et (r,r), (z,r), (z,s), (s,s) définissent respectivement le côté référence de l'interface référence céramique (I), le côté céramique de l'interface (I), le côté céramique de l'interface céramique/solution (II) et la solution au contact de cette interface.

La céramique en zircone dopée à l'yttrium est conductrice des ions O^{2-} . Les réactions qui se produisent aux interfaces (I) et (II) sont décrites ci-dessous [14].



où $V_{\ddot{O}}$ représente une lacune en oxygène dans le réseau de la zircone dopée à l'yttrium et O^{2-} un ion oxyde appartenant à ce même réseau cristallin. A l'équilibre, la somme des potentiels électrochimique $\tilde{\mu}$ aux interfaces I et II doit être égale [157] à 0.

$$(E.A. 8) \quad \tilde{\mu}_I = \tilde{\mu}_{II}$$

avec $\tilde{\mu} = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \Phi$

où μ_i^0 représente le potentiel chimique standard de l'espèce i, a_i l'activité de l'espèce i, z_i la charge de l'espèce i, F la constante de Faraday et Φ le potentiel électrique dans les

différentes phases données dans le schéma (E.A. 5). Par conséquent, lorsque l'équilibre est atteint aux interfaces I et II, il vient :

$$(E.A. 9) \quad \Phi_{r,r} - \Phi_{z,r} = \frac{-\Delta\mu_I^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln a_{V_{\dot{O}},r} \quad (1)$$

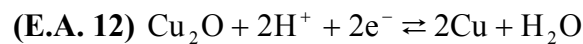
et,

$$(E.A. 10) \quad \Phi_{z,s} - \Phi_{s,s} = \frac{-\Delta\mu_{II}^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln a_{V_{\dot{O}},s} - \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2O} - \frac{2,303RT}{F} pH \quad (2)$$

où $\Delta\mu_I^0 = (\mu_{O^{2-}}^0 + 2\mu_{Cu}^0 - \mu_{Cu_2O}^0 - \mu_{V_{\dot{O}},r} - 2\mu_{e^-})$, $\Delta\mu_{II}^0 = (\mu_{O^{2-}}^0 + 2\mu_{H^+}^0 - \mu_{V_{\dot{O}},s} - \mu_{H_2O})$, $a_{V_{\dot{O}},r}$ et $a_{V_{\dot{O}},s}$ représentent l'activité des lacunes $V_{\dot{O}}$ dans la zircone dopée à l'yttrium respectivement côté référence (Cu_2O/Cu) et solution, a_{H_2O} l'activité de l'eau. Les notations r et s définissent respectivement les côtés référence et solution de la céramique. Le potentiel de l'électrode en zircone dopée à l'yttrium (E_{Zr}) par rapport à l'électrode normale à hydrogène est donné en soustrayant (E.A. 10) et (E.A. 9) :

$$(E.A. 11) \quad E_{Zr} = E_{Cu/Cu_2O}^0 - \frac{2,303RT}{F} pH$$

où le potentiel standard E_{Cu/Cu_2O}^0 du couple Cu/Cu_2O par rapport à l'électrode normale à hydrogène est lié à la variation des potentiels chimiques standard $\Delta\mu_R^0$ donné par $\Delta\mu_R^0 = (2\mu_{Cu}^0 + \mu_{H_2O}^0 - \mu_{Cu_2O}^0 - 2\mu_{H^+}^0)$ et correspondant à la réaction :



Dans ce qui précède, trois hypothèses ont été faites. La première consiste à dire que $\Phi_{z,r} = \Phi_{z,s}$, la deuxième que la céramique est uniforme en composition et en défauts de

structure ($V_{\ddot{O},r} = V_{\ddot{O},s}$) et enfin, la troisième que l'activité de l'eau (a_{H_2O}) est égale à 1 pour des milieux dilués.

Dans la mesure où la réponse de l'électrode de référence est connue ainsi que les valeurs de E_{Cu/Cu_2O}^0 , la mesure du pH au moyen d'une électrode en zircone dopée à l'yttrium ne nécessite pas d'étalonnage.

Tableau 0.11 : Valeurs du potentiel standard E_{Cu/Cu_2O}^0 , par rapport à l'électrode normale à hydrogène, en fonction de la température [16].

Température (°C)	25	100	200	250	285	288	300	320
E_{Cu/Cu_2O}^0 (mV)	472	439	398	379	365(a)	365	360	351 ^(b)

(a) Valeur de E_{Cu/Cu_2O}^0 interpolée.

(b) Valeur de E_{Cu/Cu_2O}^0 extrapolée.

Conditionnement de l'électrode de pH en zircone dopée à l'yttrium [16]

La céramique est en forme de doigt de gant et est dopée en yttrium à hauteur de 8 %. Le diamètre extérieur est de 6,4 à 6,8 mm et le diamètre intérieur de 4,5 à 4,7 mm. La longueur choisie dépend de la profondeur de l'autoclave (au maximum 140 mm).

Les poudres de cuivre et d'oxyde de cuivre (I) sont mélangées dans le rapport 50/50 en masse dans un mortier. Le mélange est tassé dans le fond du tube. Un fil de cuivre de 1 mm de diamètre, préalablement nettoyé avec de l'acide nitrique 69 % et protégé par une gaine en alumine sur les $\frac{3}{4}$ de sa longueur, mis en contact avec le mélange Cu/Cu₂O (Figure 0.20). Le volume mort est comblé avec de la poudre d'alumine ou de zircone. Le doigt de gant en zircone dopée à l'yttrium est placé dans un dispositif qui permet d'assurer l'étanchéité et l'isolation électrique de l'ensemble.

[16] C. Bernad et D. Noel, Rapport EDF HT-45/NTE 1483-A.

Electrode de référence EDF

L'électrode de référence EDF permettant d'effectuer des mesures de potentiel en température est une électrode externe refroidie sous pression. Le couple de référence utilisé est du type Ag/AgCl. Le liquide de remplissage est du KCl à une concentration de 10^{-3} M. Ce conditionnement a été optimisé au laboratoire à EDF [16]. Le liquide de remplissage est maintenu en permanence à 25°C au moyen d'un réfrigérant. Cette électrode possède deux particularités :

- le pont électrolytique assurant la liaison entre la partie chaude et la partie froide est constitué d'un tube en céramique (alumine) ;
- elle ne possède pas de fritté à l'extrémité chaude (à l'intérieur de l'autoclave) de pont électrolytique. Le liquide assurant la jonction est par conséquent le milieu d'étude.

La réponse de l'électrode de référence EDF n'est pas très bien connue dans les milieux utilisés dans cette étude. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage en température afin de connaître le potentiel E_{EDF} de l'électrode de référence.

Détermination de la réponse de l'électrode de référence EDF entre 250 et 320°C

L'étalon utilisé est une solution contenant 1000 ppm de bore et 2 ppm de lithium. Le pH est calculé en température au moyen du logiciel EDF CAOLIN (Chimie Assistée par Ordinateur pour Les Installations Nucléaires) (Figure 0.21).

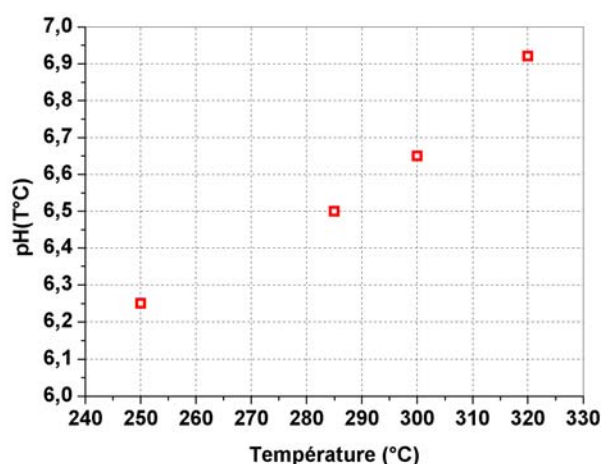


Figure 0.21 : pH d'une solution contenant 1000 ppm de bore et 2 pm de lithium entre 250 et 320°C. Les pH ont été calculés au moyen du logiciel EDF CAOLIN (Chimie Assistée par Ordinateur pour Les Installations Nucléaires).

Les espèces prises en compte dans le calcul de pH sont données dans le Tableau 0.12.

Tableau 0.12 : Espèces prises en compte par le logiciel CAOLIN (Chimie Assistée par Ordinateur pour Les Installations Nucléaires) dans le calcul du pH d'une solution contenant 1000 ppm de bore et 2 ppm de lithium.

Espèces	H ⁺	OH ⁻	Li ⁺	B(OH) ₃	B(OH) ₄ ⁻	B ₂ (OH) ₇ ⁻	B ₃ (OH) ₁₀ ⁻
---------	----------------	-----------------	-----------------	--------------------	---------------------------------	---	--

L'utilisation de la solution tampon permet de calculer le potentiel (E_{EDF}) en température de l'électrode de référence EDF refroidie et sous pression. Dans nos conditions, le potentiel de l'électrode EDF (E_{EDF}) dépend uniquement de la température de l'essai et est obtenu au moyen de la relation suivante :

$$(E.A. 13) E_{EDF} = E_{Cu/Cu_2O}^0 - \frac{2,303RT}{F} pH - \Delta E_{Mesuré}$$

où E_{Cu/Cu_2O}^0 représente le potentiel standard du couple Cu/Cu₂O par rapport à l'électrode normale à hydrogène, $\Delta E_{Mesuré}$ la différence de potentielle mesurée entre l'électrode de pH en zircone dopée à l'yttrium et l'électrode de référence EDF, F la constante de Faraday, R la

constante des gaz parfait et T la température. Le Tableau 0.13 donne les valeurs du potentiel de l'électrode de référence EDF aux différentes températures de l'étude.

Tableau 0.13 : Valeurs de E_{EDF} calculées à 250, 285 et 320°C. La solution étalon est une solution à 2000 ppm de bore et 2 ppm de lithium.

Température (°C)	E_{EDF} (V)
250	$0,09 \pm 0,05$
285	$-0,01 \pm 0,05$
320	$-0,14 \pm 0,05$

Lorsque le potentiel de l'électrode de référence est connu, dans la gamme de température étudiée, le pH d'une solution inconnu est obtenu comme suit :

$$(E.A. 14) \text{ pH} = (E_{Cu/Cu_2O}^0 - (\Delta E_{\text{Mesuré}} + E_{EDF})) \frac{F}{2,303RT}$$

Annexe 17 : Evolution du point de charge nulle en fonction de la température de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et de la magnétite (Fe_3O_4).

**Tableau 0.14 : Point de charge nulle (PZC) en fonction de la température de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), du système ferrite de nickel (« NiFe_2O_4 ») et de la magnétite (Fe_3O_4).
Le sel de fond est du KCl à $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$.**

Température (°C)	PZC CoFe_2O_4	PZC « NiFe_2O_4 »	PZC Fe_3O_4
5	$6,9 \pm 0,2$	$8,9 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,2$
15	$6,7 \pm 0,2$	$8,6 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,2$
25	$6,6 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$
35	$6,5 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,2$
50	$6,4 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$
50	$6,2 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,3$
70	$6,0 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,3$
90	$5,8 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,3$
125	$5,4 \pm 0,3$	$7,6 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,3$
250	$5,7 \pm 0,5$	-	$5,2 \pm 0,5$
285	$6,3 \pm 0,5$	-	$5,9 \pm 0,5$
320	$7,1 \pm 0,5$	-	$6,1 \pm 0,5$

Annexe 18 : Calcul du produit ionique de l'eau (K_e) en température.

Le pK_e de l'eau est calculé entre 5 et 350°C au moyen de la relation (E.A. 15) préconisée par « *The International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS)* » [17].

$$(E.A. 15) \log K_e^* = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \left(E + \frac{F}{T} + \frac{G}{T^2} \right) \log \rho_e^*$$

où K_e représente le produit ionique de l'eau définie comme le produit des molalité m de H^+ et OH^- , T la température en Kelvin, ρ_e la masse volumique en $g.cm^{-3}$, $K_e^* = K_e/(mol.kg^{-1})^2$, $\rho_w^* = \rho_e/(g.cm^{-3})$ et A, B, C, D, E, F, G , sont des constantes dont les valeurs sont calculées à chaque température avec les expressions suivantes :

$$A = -4,098$$

$$B = -3245,2.T$$

$$C = 2,2362.10^5.T^2$$

$$D = -3,984.10^7.T^3$$

$$E = 13,957$$

$$F = -1262,3.T$$

$$G = 8,5641.10^5.T^2$$

La validité de cette expression est assurée entre 0 et 374°C à la pression de vapeur saturante. La masse volumique de l'eau est calculée avec le logiciel « *NBS Standard Reference Database 10. Steam Tables* », mis au point par le « *US National Bureau of Standard (NBS)* ». Le Tableau 0.15 donne les valeurs de la masse volumique et du pK_e de l'eau à différentes températures.

[17] U. Grigull, « *Release on the ion product of water substance* », International Association for the Properties of Steam, mai 1980. www.iapws.org

Tableau 0.15 : Valeurs du pK_e de l'eau calculées entre 5 et 350°C au moyen de la relation (E.A. 15) [17].

Température (°C)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	pK_e
5	999,94	14,73
10	999,69	14,53
15	999,09	14,35
25	997,02	14,00
35	993,99	13,69
50	987,99	13,28
70	977,75	12,82
90	965,33	12,43
125	939,07	11,91
250	799,07	11,19
285	741,50	11,30
300	712,41	11,41
320	667,36	11,63
350	574,69	12,30

Annexe 19 : Calcul de la permittivité relative de l'eau en température.

« *The International Association for the Properties of Water and Steam* » [18] propose de calculer la permittivité relative de l'eau à partir de l'équation (E.A. 16). Cette dernière est validée entre 238 et 873 K et jusqu'à 1000 MPa.

$$(E.A. 16) \quad \varepsilon_r = \frac{1 + A + 5B + \sqrt{9 + 2A + 18B + A^2 + 10AB + 9B^2}}{4 - 4B}$$

où A et B sont calculées à partir des expressions (E.A. 17) et (E.A. 18).

$$(E.A. 17) \quad A = \frac{N_A \mu^2}{\varepsilon_0 k} \frac{\rho g}{T}$$

$$(E.A. 18) \quad B = \frac{N_A \alpha}{3\varepsilon_0} \rho$$

Tableau 0.16 : Valeurs des différentes constantes utilisées dans le calcul de la permittivité relative de l'eau en température [18].

Paramètres	Valeurs
Permittivité du vide, ε_0	$[4.10^{-7} \pi (299792458)^2]^{-1} \text{ C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$ 1
Polarisabilité moléculaire moyenne, α	$1,636.10^{-40} \text{ C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^2$
Moment dipolaire moléculaire, μ	$6,138.10^{-30} \text{ C.m}$
Constante de Boltzmann, k	$1,380658.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro, N_A	$6,0221367.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masse moléculaire de l'eau, M_w	$0,018015268 \text{ kg.mol}^{-1}$

[18] R. Fernandez-Prini, « *Release on the Static Dielectric Constant of Ordinary Water substance for Temperatures from 238 K to 873 K and Pressures up to 1000 MPa* », International Association for the Properties of Steam, septembre 1997. www.iapws.org.

g est obtenu par la relation suivante :

$$(E.A. 19) \quad g = 1 + \sum_{h=1}^{11} N_h \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^{i_h} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{j_h} + N_{12} \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right) \left(\frac{T}{228} - 1 \right)^{-1,2}$$

où, ρ_c représente la valeur de la masse volumique de l'eau au point critique ($\rho_c = \frac{322}{M_w}$ mol.m⁻³) et T_c la température du point critique de l'eau ($T_c = 647,096$ K). Les valeurs de N_h , i_h et j_h sont données dans le Tableau 0.17.

Tableau 0.17 : Valeurs des coefficients N_h et des exposants i_h et j_h permettant de calculer g [18].

h	N_h	i_h	j_h
1	0,978	1	0,25
2	-0,958	1	1
3	0,237	1	2,5
4	0,715	2	1,5
5	-0,298	3	1,5
6	-0,109	3	2,5
7	$0,949.10^{-1}$	4	2
8	$-0,980.10^{-2}$	5	2
9	$0,165.10^{-4}$	6	5
10	$0,937.10^{-4}$	7	0,5
11	$-0,123.10^{-9}$	10	10
12	$0,196.10^{-2}$		

Annexe 20 : Détermination de la masse minimale de poudre à introduire dans un volume donné pour obtenir le point de charge nulle par titrage de masse.

Le sel de fond utilisé est du chlorure de potassium à $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$. Le volume total de chaque échantillon est fixé à 5 mL. Le pH est mesuré avec la même électrode utilisée en zétamétrie (Annexe 8). Les échantillons sont soumis aux ultrasons 10 minutes avant d'être thermostatés à 25°C. L'acide et la base utilisés sont respectivement HCl à $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$ et KOH à $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$.

La Figure 0.22 montre l'évolution du pH d'une suspension de ferrite de cobalt, de ferrite de nickel et de magnétite en fonction de la concentration en fonction de la masse de poudre.

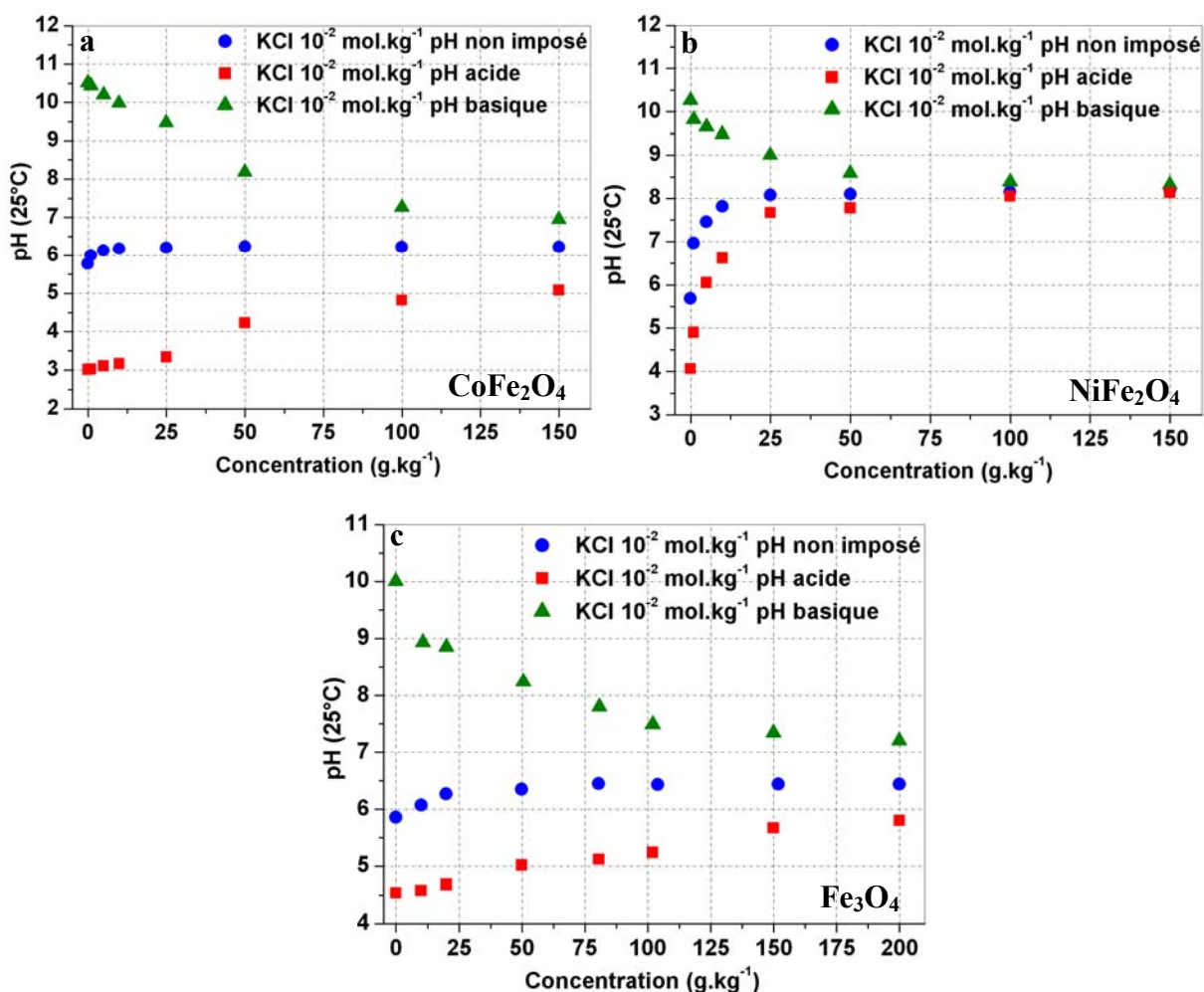


Figure 0.22 : Détermination, à 25°C, de la concentration minimale en oxyde nécessaire pour obtenir le point de charge nulle a) de la ferrite de cobalt (CoFe₂O₄), b) de la ferrite de nickel (NiFe₂O₄) et c) de la magnétite (Fe₃O₄). Le pH « non imposé » correspond à aucun ajout d'acide ou de base. Le pH acide est ajusté par ajouts de HCl 0,1 mol.kg⁻¹ et le pH basique par ajouts de KOH 0,1 mol.kg⁻¹.

Dans le cas de la ferrite de cobalt et le système ferrite de nickel, le PZC est atteint pour une concentration en particules de 50 g.kg⁻¹. Pour la magnétite, il est atteint pour une concentration de 75 g.kg⁻¹. Dans la suite de l'étude, nous utiliserons une concentration en particule de 100 g.kg⁻¹.

Type de réacteur utilisé en fonction de la température de l'étude

De 5 à 50°C, le réacteur est constitué d'une cellule double enveloppe dans laquelle est plongé un flacon en polycarbonate. La température est régulée à $\pm 0,1^\circ\text{C}$ grâce à un bain thermostaté. De 50 à 125°C, les mesures se font en autoclave sous agitation. La cellule contenant la suspension est en téflon. De 250 à 320°C, les mesures se font dans un autoclave en Hastelloy[®] (Tableau 0.18). Cet alliage, à base de nickel, est très résistant à la corrosion et permet donc de minimiser la présence d'impuretés susceptibles de fausser le point de charge nulle des oxydes étudiés.

Tableau 0.18 : Composition élémentaire de Hastelloy[®] C-276 [19].

Eléments	C	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Si	W	V
Composition (% massique)	0,01*	2,5*	16	5	1,0*	16	57	0,08*	4	0,35*

* teneur maximale.

[19] www.haynesintl.com/pdf/h2002.pdf

Références

- [1] J.M. Hawkes, « *The simulation and study of conditions leading to axial offset anomaly in pressurized water reactors* ». Georgia Institut of Technologie, **2004**, Thèse.
- [2] C. Thezee, « *ALARA organisation in EDF's nuclear power plants* », European Nuclear Congress, France-Nice, 1998.
- [3] P. Ridoux, Document EDF ENT-TH-94-085RP24, décembre 1995.
- [4] R. Darras, Rapport CEA-R-5072, 1980.
- [5] A. Rocher, P. Ridoux, S. Anthoni, C. Brun, « *Programme to eradicate hot spots (Co-60) carried out in French PWR units* », Chemistry Control in PWRs and VVERs. France-Lyon, 1999.
- [6] P. Beslu et G. Frejaville, « *Modèles décrivant la formation et le transport des produits de corrosion dans les réacteurs à eau sous pression* », Proceedings of an International Symposium on Water Chemistry and Corrosion Problems of Nuclear Reactors Systems and Components (A.I.E.A). Autriche-Vienne, 1982.
- [7] R. Durand-Smet, *Traité de Génie Nucléaire*, Techniques de l'Ingénieur, Paris, B3 100, p1.
- [8] G. Raffin, Document de formation EDF-DS2673, avril 2004.
- [9] F. Nordmann, « *Primary and secondary water chemistry of French PWR units* », 4th International seminar on Primary and Secondary side chemistry of Nuclear Power Plant. Hongrie-Balatonfüred, 1999.
- [10] A. Stutzmann, Document EDF D.5001/NRN/R84 442-ind. 2, avril 1997.
- [11] F. Nordmann et G.P. Legry, *Traité de Génie Nucléaire*, Techniques de l'Ingénieur, Paris, BN 3 750, p1.
- [12] C. Brun, A. Long, M.C. Thiry, N. Lacoudre, « *Radiolysis studies at Belleville (PWR 1300) water chemistry with low hydrogen concentration* », International Conference of Chemistry in Water Reactor. Nice, 1994.
- [13] R. Roofthoof, M.C. Thiry, A. Cascia, K. Garbett, M. Halin, E.F. Lillo, K.H. Walter, M. Zmitko, Rapport de l'Union International, des Producteurs et Distributeurs d'Energie Electrique 02004REN9653, décembre 1996.
- [14] R. Quelet, « *Précis de Chimie : Chimie Minérale Tome 2* », Presses Universitaires de France, Paris, 1955.
- [15] G.C.W. Comley, *Progress in Nuclear Energy*, **1985**, 16, 41.
- [16] S.E. Ziemniak, M.E. Jones, K.E.S. Combs, *J. Solution Chem.*, **1995**, 24, 837.

-
- [17] P.R. Tremaine et J.C. LeBlanc, *J. Solution Chem.*, **1980**, 9, 415.
- [18] I. Lambert et J. Lecomte, « *Corrosion product solubility in the PWR primary coolant* », 4th International conference of Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. Grande Bretagne-Bournemouth, 1986.
- [19] P. Frattini, Rapport EPRI TP-114132, décembre 1999.
- [20] F. Coulet, « *Etude et modélisation de l'influence des matériaux sur la contamination du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée par les produits de corrosion* ». Institut National Polytechnique de Grenoble, **1996** ; Thèse.
- [21] M.-C. Thiry et E. Alain, Note d'étude EDF ENS IN 96044 A, septembre 1996.
- [22] A. Rocher, M. Berger. J.L. Bretelle, G. Bégué, F. Dacquait, « *Influence of major PWR radiochemical pollutants on dose rates and dosimetry-Importance of efficiency of retention techniques* », 8th International conference of Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. Grande Bretagne-Bournemouth, 2000.
- [23] L. Guinard, Note EDF ENTERP040302A, mai 2005.
- [24] G. Vessieres, Note technique EDF D.583-SRE/PR 92-926, avril 1993.
- [25] M. Berger, Note EDF E-N-FP-IN/02-00210, mars 2002.
- [26] M. Koike, K. Matsukawa, D. Kojima, F. Fukuda et Y. Tsuzuki, « *Study on corrosion products removal in PWR primary circuit* », International Conference of Chemistry in Water Reactor. Nice, 1994.
- [27] L. Guinard, Note EDF HT-45/95/024/A, décembre 1995.
- [28] P. Cohen, « *Water coolant technology of power reactor* », American Nuclear Society Monograph, New York, 1969.
- [29] S. Anthoni, F. Joyer, J.C. Robin, Note technique CEA DEC/SECA/LCC/94-156, 1994.
- [30] P. Beslu, Rapport CEA SCOS/LCC/90-096, 1990.
- [31] C. Andrieu et M. Berger, Note EDF E-NT-TR/02-00092, septembre 2002.
- [32] D.H. Lister, *Nuclear Sci. Eng.*, **1975**, 58, 239.
- [33] D.A. Briddle, K.R. Butter, P. Cake, G.C.W. Combey, C.R. Mitchel, Rapport EPRI NP-6640, décembre 1989.
- [34] R. Darras, Rapport CEA R-5072, novembre 1980.
- [35] P. De Regge, K. Dinov et K. De Ranter, « *Radioactivity and corrosion product concentration during normal operation and revision shut-down of a 900 MW PWR-Doel 3* », Japan Atomic Industrial Forum, Japan-Tokyo, 1988.

-
- [36] J. Deshon, Rapport EPRI 1003136, août 2001.
- [37] P. Frattini, Rapport EPRI 10033129, août 2001.
- [38] P. Millet, Rapport EPRI TR-105714-V1R4, mars 1999.
- [39] R. Vanbrabant et P. De Regge, « *Characterization of the corrosion products in primary reactor water of PWR during nominal operation and transient phases* », International conference of Water Chemistry of Nuclear reactor systems, Grande Bretagne-Bournemouth, octobre 1980.
- [40] H. Kanbe, T. Inoue, T. Tomizawa, H. Koyama et H. Itami, *Nuclear Technology*, **1983**, 60, 367-378.
- [41] K. Hisamune, H. Takiguchi, H. Tobita, K. Yamazaki, J. Yokoyama et Z. Ojima, « *Study and behavior of activated corrosion products in PWR primary coolant system* », Actes de la conférence internationale sur la chimie dans les réacteurs à eau : retour d'expérience et développements nouveaux, France-Nice, 1994.
- [42] F. Dacquait, F. Nguyen, H. Marteau, M. Sabatier, Note Technique CEA DEC/S3C/03-087.
- [43] S.K. Beal, *Nuclear Sci. Eng.*, **1970**, 40, 1.
- [44] http://www.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node33.html.
- [45] R.J. Hunter, « *Foundations of colloid science* ».Oxford University Press, New York, 2001.
- [46] G. Lefèvre, A. Hamza, M. Fédoroff, F. Carrette, H. Cordier, *Coll. Surf. A*, **2006**, sous presse.
- [47] R.J. Kuo et E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, 78, 407.
- [48] N. Kallay, J.D. Nelligan, E. Matijevic, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1983**, 79, 65.
- [49] J.P. Jolivet, « *De la solution à l'oxyde* ». CNRS Edition : EDP Science, Paris, 1994.
- [50] B.E. Conway, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1977**, 8, 91.
- [51] D. Kovacevic, A. Cop et N. Kallay, dans A.V. Delgado (Ed.), « *Interfacial electrokinetics and electrophoresis : Evaluation and usage of electrostatic potentials in the interfacial layer* ». Marcel Dekker, New York Basel, 2002, chap.4.
- [52] W. Stumm, « *Aquatic surface chemistry-Chemical processes at the particles-water interface* », Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [53] R.J. Hunter, « *Zeta potential in colloid science : Principles and applications* ».Academic Press, Londres, 1981.
- [54] T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk et G.H. Bolt, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 133, 91.

-
- [55] T. Hiemstra, J.C.M. De Wit et W.H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 133, 105.
- [56] T. Hiemstra et W.H. Riemsdijk, *Colloids and Surfaces*, **1991**, 59, 7.
- [57] S. Pivovarov, *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 196, 321.
- [58] G.H. Bolt, W.H. Van Riemsdijk, dans G.H.Bolt (Ed.), « *Soil chemistry, B : Physico-chemical models* », Elsevier, Amsterdam, 1982, chap.13.
- [59] G. Gouy, *Ann. Phys.*, **1917**, 7, 129.
- [60] D.L. Chapman, *Phyl. Mag*, **1913**, 25, 475.
- [61] O. Stern, *Z. Electrochem.*, **1924**, 30, 508.
- [62] J. Westall et H. Hohl, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1980**, 12, 265.
- [63] D.C. Grahame, *Chem. Rev*, **1947**, 41, 441.
- [64] R. Rahnemaie, T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 293, 312.
- [65] P.M. Reppert, « *Electrokinetics in the Earth* », Massachusetts Institute of Technology, 2000, Thèse.
- [66] Y.V. Alekhin, M.P. Sidorova, L.I. Ivanova et L.Z. Lakshtanov, *Kolloidny and Zhurnai*, **1984**, 46, 1195.
- [67] A. Revil, G. Saracco, P. Labazury, *J. Geophys. Res*, **2003**, 108, 5.1.
- [68] P.M. Reppert et F. Dale Morgan, *J. Geophys. Res* , **2003**, 108, 3.1.
- [69] P.M. Reppert et F. Dale Morgan, *J. Geophys. Res* , **2003**, 108, 4.1.
- [70] T. Tosha, N. Matsushima et T. Ishido, *Geophys. Res. Lett.*, **2003**, 30, 1295.
- [71] T. Ishido et H. Mizutani, *J. Geophys. Res.*, **1981**, 86, 1763.
- [72] T. Saeki, H. Usui, T. Kawamoto, *J. Chem. Eng. Japan*, **1993**, 26, 59.
- [73] P. Jayaweera et S. Hettiarachchi, *Rev. Sci. Instrum.*, **1993**, 64, 524.
- [74] P. Jayaweera, S. Hettiarachchi, H. Ocken, *Colloids Surfaces A*, **1994**, 85, 19.
- [75] D.D. Macdonald, S. Hettiarachchi, H. Song, K. Makela, R. Emerson, M. Ben-Haim, *J. Solution Chem.*, **1992**, 21, 849.
- [76] G.A. Parks, *Chem. Rev.*, **1965**, 65, 177.
- [77] X.Y. Zhou, X.J. Wei, M.V. Fedkin, K.H. Strass et S.N. Lvov, *Rev. Sci. Instrum.*, **2003**, 74, 2501.

-
- [78] M.V. Fedkin, X.Y. Zhou, J.D. Kubicki, A.V. Bandura, S.N. Lvov, *Langmuir*, **2003**, 19, 3797.
- [79] S.N. Lvov, X.Y. Zhou, G.C. Ulmer, H.L. Barnes, D.D. Macdonald, S.M. Ulyanov, L.G. Benning, D.E. Granstaff, M. Manna, E. Vicenzi, *Chem. Geol.*, **2003**, 198, 141.
- [80] M.A.A. Schoonen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1994**, 58, 2845.
- [81] P.H. Tewari et A.W. McLean, *J. Colloid Interface Sci.*, **1971**, 40, 267.
- [82] M.A. Blesa, N.M. Figliolia, A.J.G. Maroto et A.E. Regazonni, *J. Colloid Interface Sci.*, **1984**, 101, 410.
- [83] L.G.J. Fokkink, A. De Keizer, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 127, 116.
- [84] Y.G. Bérubé et P.L. De Bruyn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 27, 305.
- [85] P.H. Tewari et A.B. Campbell, *J. Colloid Interface Sci.*, **1976**, 55, 531.
- [86] J. Deshon et P. Frattini, Rapport EPRI 1007855, novembre 2003.
- [87] M.L. Machesky, D.J. Wesolowski, D.A. Palmer, K. Ichiro-Hayashi, *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 200, 298.
- [88] D.J. Wesolowski, M.L. Machesky, D.A. Palmer, L.M. Anovitz, *Chem. Geol.*, **2000**, 167, 193.
- [89] I.S. Peretyazhko, V.Y. Prokof'ev, V.E. Zagorskii, S.Z. Smirnov, *Petrology*, **2000**, 8, 241.
- [90] R.E. Mesmer, C.F. Base, F.H. Sweeton, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 537.
- [91] M.G. Valyashko et E.V. Vlasova, *Geokhimiya*, **1966**, 7, 818.
- [92] N.G. Hemming, R.J. Reeder, G.N. Hanson, *Geochem. Cosmochim. Acta*, **1995**, 59, 371.
- [93] A. Sanyal, N.G. Hemming, W.S. Broecker, D.W. Lea, H.J. Spero, G.N. Hanson, *Paleoceanography*, **1996**, 11, 513.
- [94] A. Sanyal, N. Nugent, R.J. Reeder, J. Bijma, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**, 64, 1551.
- [95] E. Lemarchand, J. Schott, J. Gaillardet, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2005**, 69, 3519.
- [96] E. Lemarchand, J. Gaillardet, J. Schott, *Geophys. Res. Abs.*, **2003**, 5, 10065.
- [97] E. Lemarchand, « *Géochimie isotopique du bore : érosion continentale, bilan océanique et paléo-pH* », Université Denis Diderot, **2001** ; Thèse.
- [98] R. Keren et G.A. O'Connor, *Clays and Clay minerals*, **1982**, 30, 341.
- [99] F.J. Hingston, A.M. Posner, A.M. Quirk, *J. Soil Sci.*, **1972**, 23, 177.

-
- [100] S. Golberg, H.S. Forster, E.L. Heick, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1993**, 57, 704.
- [101] R. Keren et D.L. Sparks, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1994**, 58, 1095.
- [102] J. Deshon et P. Frattini, Rapport EPRI 1003384, novembre 2002.
- [103] W.D. Fletcher, Rapport Westinghouse Electrical Corp. 3730, mars 1964.
- [104] R.S. Alwitt, *J. Colloid Interface Sci.*, **1972**, 40, 195.
- [105] C. Su et D.L. Suarez, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 302.
- [106] M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, A.E. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.*, **1984**, 99, 32.
- [107] C. Su et D.L. Suarez, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1997**, 61, 69.
- [108] C.A. Beyrouthy, G.E. Scoyoc, J.R. Feldkamp, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **1984**, 48, 284.
- [109] D. Peak, G.W. Luther, D.L. Sparks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2003**, 67, 2551.
- [110] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* (Leipzig), **1888**, 24, 247.
- [111] B.H. Bijsterbosch et J. Lyklema, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1978**, 9, 147.
- [112] H. Binder et O. Zschörnig, *Chemistry and Physics of Lipids*, **2002**, 115, 39.
- [113] K.D. Collins, *Methods*, **2004**, 34, 300-311.
- [114] T. Lopez-Leon, J.L. Ortega-Vinuesa, D. Bastos-Gonzalez, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 284, 139.
- [115] D. Eagland et A.P. Allen, *J. Colloid Interface Sci.*, **1977**, 58, 230.
- [116] A.A. Chialvo, P.T. Cummings, M. Predota, D.J. Wesolowski, « *Structure of the electric double layer in hydrothermal systems. Molecular simulation and interpretation of experimental results* », Annual AIChE Meeting, Symposium of Molecular Simulation and Theory of Adsorption Phenomena II, Nevada-Reno, 2001.
- [117] M. Kosmulski et E. Maczka, *Langmuir*, **2004**, 20, 2320.
- [118] M.K. Ridley, M.L. Machesky, D.J. Wesolowski, D.A. Palmer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, 63, 3087.
- [119] T. Sugimoto et E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, 74, 227.
- [120] H. Tamura et E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, 90, 100.
- [121] M. Barale, C. Mansour, G. Lefèvre, F. Carrette, H. Catalette, E.M. Pavageau, M. Fedoroff, G. Cote, *Materials Letters*, pour soumission.
- [122] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J.A.C.S.*, **1938**, 60, 309.

-
- [123] V. Philippini, A. Naveau, H. Catalette, S. Leclercq, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 348, 60.
- [124] M.T.J. Lodge, P.P. Edwards, P.A. Anderson, M.O. Jones, I. Gameson, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 25, 568.
- [125] M. Duc, « *Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquides : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes* ». Ecole Centrale Paris, **2002** ; Thèse.
- [126] A.L. Herselin, J.C. Westall, Rapport de l'Université d'Etat de l'Oregon 99-01, 1999.
- [127] C.J. Van Oss, « *Forces interfaciales en milieux aqueux* », Masson Paris, 1996.
- [128] D.C. Henry, *Proc.Roy.Soc. (London)*, **1931**, A133, 106.
- [129] H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.*, **1994**, 168, 269.
- [130] M. Von Schmoluchowski, « *Handbuch der Electricität und des Magnetismus* » (Graetz) Barth, Leipzig, 1921, vol II, 366.
- [131] E. Hückel, *Physik Z.*, **1924**, 25, 204.
- [132] J. Van der Lee, Jchess 2.0, Ecole des mines de Paris, centre d'informatique géologique, 2000-2001, <http://chess.ensmp.fr>.
- [133] Base de données de Jchess 2.0, The Thermodynamic Research Laboratory of the University of Illinois at Chicago.
- [134] M. Kosmulski, « *Chemical properties of material surfaces* », vol 102, Marcel Dekker, New York. Basel, 2001.
- [135] A.F. White, M.L.Peterson, M.F.Hochella, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1994**, 58, 1859.
- [136] J. Lyklema et J.Th.G.Overbeek, *J.Colloid Sci.*, **1961**, 16, 501.
- [137] J.A. Illingworth, *Biochem.J.*, **1981**, 259.
- [138] M. Neuilly, *Traité mesures et contrôle*, Techniques de l'Ingénieur, Paris R 280, p1.
- [139] P.H. Tewari et A.B. Campbell, *J. Colloid Interface Sci.*, **1976**, 55, 531.
- [140] J.S. Noh et J.A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 130, 157.
- [141] J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **1978**, 63, 480.
- [142] J.A. Davis et J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **1978**, 67, 90.
- [143] H. Glaster, « *pH measurement – Fundamentals, methods, Applications instrumentation*, VCH, Verlag. Weinheim, 1991.

-
- [144] D.D. Macdonald, S. Hettiarachchi, H. Song, K. Makela, R. Emerson, M. Ben-Haim, *J.Solution Chem.*, **1992**, 21, 849.
- [145] J. de Vincente, A.V. Delgado, R.C. Plaza, J.D.G. Duran, F. Gonzalez-Caballero, *Langmuir*, **2000**, 16, 7954.
- [146] J. de Vincente, J.D.G. Duran, A.V. Delgado, *Colloids Surfaces A*, **2001**, 195, 181-182.
- [147] R.C. Plaza, J. de Vincente, S. Gomez-Lopera, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 242, 306.
- [148] A.E. Regazzoni et E. Matijevic, *Corrosion NACE*, **1982**, 38, 212.
- [149] R.C. Palza, J.L. Arias, M. Espin, M.L. Jiménez, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 245, 86.
- [150] O. Perales Perez, Y. Umetsu, H. Sasaki, *Shigen-to-Sozai*, **2000**, 116, 297.
- [151] R. Sprycha et J. Szczypa, *J. Colloid Interface Sci.*, **1984**, 102, 288.
- [152] A. Revil et P.W.J. Glover, *Physical Review B*, **1997**, 55, 1757.
- [153] B.S. Marthur et B. Venkataramani, *Colloids Surfaces A*, **1998**, 140, 403.
- [154] R. Brent, « *Algorithms for Minimization without Derivatives* », Prentice-Hall, New Jersey 1973.
- [155] G.E. Forsythe, M.A. Malcolm, C.B. Moler, « *Computer Methods for Mathematical Computations* », Prentice-Hall, New Jersey 1976.
- [156] Z.-X. Sun, F.-W. Forsling, P.-O. Samskog, **1998**, 197, 151.
- [157] R. Didier, « *Chimie Générale* ». Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, 1993.
- [158] H. Catalette, « *Sorption de cations d'intérêt nucléaire à la surface de produits de corrosion* », Université Paris XI, Orsay, 2004, Thèse.
- [159] C. Bitea, C. Walther, J.II Kim, H. Geckeis, T. Rabung, F.J. Scherbaum, D.G. Cacuci, *Colloids and Surfaces A*, 215, **2003**, 55.
- [160] N.P. Ryde et E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 165, 59.
- [161] M. Guillodo, P. Combrade, B. dos Santos, T. Muller, G. Berthollon, N. Engler, C. Brun, G. Turluer, « *Formation of deposits in HT water under high velocity conditions : parametric study* », International conference of Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. Californie-San Fransisco, 2004.
- [162] H.P. Hermansson, *Chemica Scripta*, **1977**, 12, 102.
- [163] R. Williamson, I. Newson, T.R. Bott, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1988**, 66, 51.

[164] N. Kallay, J.D. Nelligan, E. Matijevic, *J.Chem.Soc. Faraday Trans. I*, **1983**, 79, 65.

[165] P.H. Tewari et A.B. Campbell, « *The surface charge of oxides and its role in deposition and transport of radioactivity in water-cooled nuclear reactors* », Symposium on oxide-electrolyte interfaces, Floride-Miami Beach, 1972.

[166] N. Misak, H.F. Ghoneimy, T.N. Marcos, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 184, 31.