



Spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon colloïdal/solution : étude expérimentale et analyses spectroscopiques in-situ

Éric Halter

► To cite this version:

Éric Halter. Spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon colloïdal/solution : étude expérimentale et analyses spectroscopiques in-situ. Sciences de l'environnement. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010. Français. NNT : 2010ENMP0006 . pastel-00544360

HAL Id: pastel-00544360

<https://pastel.hal.science/pastel-00544360>

Submitted on 7 Dec 2010

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

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

Ecole doctorale n° 398 : Géosciences et Ressources Naturelles

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité "Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives"

présentée et soutenue publiquement par

Eric HALTER

15 mars 2010

**Spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon colloïdal/solution.
Etude expérimentale et analyses spectroscopiques in-situ**

Directeur de thèse : **Vincent LAGNEAU**

Co-encadrement de la thèse : **Benoît MADÉ et Mirella DEL NERO**

Jury

M. Rémi BARILLON, Professeur, Institut H. Curien, CNRS UMR 7178, Université de Strasbourg
Mme Mirella DEL NERO, Chargée de Recherche, Institut H. Curien, CNRS UMR 7178, Université Strasbourg
M. François GAUTIER-LAFAYE, Directeur de Recherche, CNRS/UDS UMR 7517, Université Strasbourg
M. Vincent LAGNEAU, Maître de Recherche, Centre de Géosciences, MINES ParisTech
M. Benoît MADÉ, Ingénieur, Direction Scientifique, ANDRA – (Géosciences/MINES ParisTech)
M. Gilles MONTAVON, Chargé de recherche, HDR, Subatech
M. Paul MONTGOMERY, Chargé de Recherche, HDR, InESS, UDS-CNRS UMR 7163, Université de Strasbourg
M. Eric SIMONI, Professeur, Institut de Physique Nucléaire, Université Paris XI Orsay

Président
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Rapporteur
Examinateur
Rapporteur

« Qui est le plus fou des deux, le fou, ou alors le fou qui le suit ? »

Alec Guinness (Obi-Wan Kenobi)

À Émile et Marc, ma Famille, mes Amis

Remerciements

Lise qui veut, comprenne qui peut.

À tous ceux et ce que j'ai perdu pendant ma thèse.

À tous ceux et ce que j'ai gagné pendant ma thèse.

Plutôt que de dissenter sur les impondérables inhérents (?) à chaque thèse, je souhaite remercier ceux qui m'ont assisté, ceux qui m'ont éclairé. Je souligne fortement que ces remerciements ne sont en aucune manière classés par ordre d'importance ! Je souhaite néanmoins m'excuser auprès de mes proches, pour mes innombrables « absences » nocturnes, durant lesquelles je préparais mes enseignements pour ne pas trop empiéter sur le temps passé au laboratoire ; j'aurais dû prendre plus soin de vous. Papa, merci pour tout. Absolument tout.

Merci à tous ceux qui m'ont supporté, dans tous les sens du terme.

Je remercie Mireille et Rémi de m'avoir accueilli, ainsi que tous les membres de l'équipe de Chimie Nucléaire de l'IPHC (appelé « IRES » au commencement de ma thèse) de Strasbourg, où j'ai effectué la partie expérimentale de ma thèse en collaboration avec l'Ecole des Mines de Paris. J'y ai rencontré des personnes dotées de qualités qui rendent fier d'être humain (Rémi, Sylvia, Gilles, Jean-Marc, Arnaud, Clothilde, Geneviève, Hubert, Ali, Isabelle(s), Christophe, Emilie, Meng, Christopher, Mélodie...). Merci également à l'équipe du Ramsès (Matthieu, Eric, Olivier ...).

Un merci infini à l'équipe qui m'a encadré à Fontainebleau, malgré une troisième et dernière année de thèse un peu mouvementée mais sans animosité ;-) (départ de mon directeur de thèse Jan van der Lee, remplacé par Vincent Lagneau, et départ de mon maître de thèse Benoît Madé... qui m'a fait l'honneur de rester mon maître de thèse). Efficacité et bonne humeur. Merci Benoît, Vincent, Jan, Caroline, Laurent, Nils, Aurélie(s), Raphaël, Elena, Rosa-Lynda, Noé, Louis, Estelle, Michel... Comme un poisson dans $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_{2(\text{aq})} + 0.5 \text{O}_{2(\text{aq})}$ $\log(K)_{25^\circ\text{C}} = -46.1066$. Je vous suis redevable de choses si rares qu'elles n'ont pas de prix !

Remerciements spéciaux (SANS ordre d'importance non plus !) :

- À Yvan, qui a organisé mon pot de thèse de main de maître. Merci pour le champagne, et aussi pour tout le reste ! Bravo Yvan, tu as assuré comme un (médecin en) chef ! Amitiés et reconnaissance, le cœur est plus important encore que l'esprit.

- Aux équipes de l'INESS. Merci à Stéphane et « sa bande », notamment pour le polissage des cristaux. Merci à Philippe Kern pour les mesures effectuées au MFA. Paul et Denis... La lecture de cette thèse ne permet de prendre la mesure que d'une partie seulement (déjà immense) de tout ce que vous m'avez apporté ! Merci infiniment. Amitiés sincères.

- À l'équipe de l'atelier de mécanique pour sa précieuse expérience. Et pour son humanité. Merci Hubert, Jean-Noël, Gérard, Emmanuel ...

- Au service informatique de Strasbourg (Cédric, Sébastien) que j'ai fait presque autant souffrir que celui de Fontainebleau !

- Au service informatique de Fontainebleau (Christophe, Alain, Charles, Vincent) qui a encore plus souffert que celui de Strasbourg. Merci Christophe, tu es à ta place dans le SIF !

- Au groupe microtechnique de l'IPHC (Olivier, Laurent...) qui m'a aidé à recoller les cristaux défectueux, et ce de façon totalement désintéressée !

- À l'ECPM (Nathalie Viart, Dris Ihiawakrim, Cédric Leuvrey) pour m'avoir permis d'effectuer des mesures par DRX, MEB et MFA.

- Au réseau des électroniciens, j'ai beaucoup appris à votre contact (merci Christophe !)

- À Marc (Henry) et Clarisse (Huguenard), pour tout ce qui concerne le monitorat, et surtout pour le reste ! Merci Marc pour tes nombreux conseils, et de m'avoir transmis une partie de ton grand savoir.

- À l'IPN Orsay pour m'avoir permis de faire des expériences SLRT, même si elles n'ont pas pu être intégrées dans la thèse. Mais je suis sûr qu'elles ne sont pas perdues. Bonne retraite Gérard !

- À l'équipe de la halle de Fontainebleau : j'ai apprécié toutes les réunions du Vendredi en fin de matinée. Merci Anne, Joël, José, Jean, Marc, Cyril...

- Au morceau de biscuit qui est en ce moment coincé sous ma touche « (» et qui rend son usage très difficile, ce qui m'évite de faire trop de parenthèses ...

- D'une manière générale, à tout le centre de géosciences de Fontainebleau. Je pense qu'il vous est totalement impossible d'embrasser dans son ensemble tout ce que vous m'avez apporté. Aux membres de l'ABCTEM, aux voisins de la résidence et d'ailleurs...

- À Laurent, de m'avoir fait découvrir Buthiers, Torchwood, et plein d'autres choses !

- À mes collègues et amis Bellifontains notamment pour toutes les soirées passées ensemble : Anne, Christophe, Noëlia, Gilles, Elena, Tomacz, Amira, Noé, Estelle, Raphaël&Aurélien, Salim, Nelly, Caroline, Nils, Rima, Veronica, Firas, Rose, Florent, Camille, Nicolas, Ahmed, Aurélien, Anne-Edwige, Anne-Lise, Wilfried, Marc, Étienne, Sylvia, Otmane... Etc etc... Et pour avoir survécu à mes expériences culinaires (e.g. soupe de céleri) ! Dédicace spéciale à Estelle et Noé qui même en ce moment sont encore en train de me subir dans le bureau ;-) ! Cimer !

- Aux personnels de l'institut de physique de Strasbourg. Mes collègues enseignants : Matthieu Gallart, Berndt Hönerlage, André Bieber, Jérôme Combet (que d'expériences aux limites de la science !) ... Et aussi les autres moniteurs. Merci André, merci beaucoup ; "nous sommes tous de la poussière d'étoiles"... Il y a tellement à dire... Respect et amitiés sincères.

- À « l'équipe du seconde étage Boufflers » (l'équipe pause café en quelque sorte). Merci pour votre bonne humeur à Noelia, Rose, Nelly, Kouakou, Sabine, Médard (et aussi pour ce que tu m'as appris) ...

- À l'équipe SHR, notamment pour la bonne humeur : Dominique (et des milliers d'autres choses), Michel, Céline, Firas, Wilfried, Otmane, Ahmed, Camille, Aurélien, Marc, Sylvia, Anne-Lise, Étienne... Dominique, formidable personne que j'apprécie énormément.

- À l'école des mines et au GRN. J'étais heureux en arrivant. Maintenant que vient l'heure de mon départ, je me rends compte que je suis fier de vous avoir rencontré. Merci aux encadrants, aux doctorants... Les personnes à citer sont trop nombreuses, mais je suis sûr que nous partageons tous le même pincement au cœur quand vient l'heure de quitter une communauté aussi agréable, enrichissante et fortifiante.

- Merci à Mlle Camara Bintou, de Côte d'Ivoire, pour m'avoir fait hériter de « la somme de douze millions cinq cents mille dollars USD (\$12,500.000) », ainsi que de m'avoir fait profiter de son réseau mondial de riches héritiers : Clara Parker (« veuve, Côte d'Ivoire »), Charles et Lilan Anthony (« à Abidjan en Côte d'Ivoire »), Camara Luwis (19 ans, Côte d'Ivoire), etc. etc. ... Ainsi que toutes les personnes qui m'ont fait profiter de réductions exceptionnelles sur le Viagra, le télétravail, la « loterie nationale de mon pays » et autres opérations chirurgicales afin d'améliorer mon anatomie...

- À Sylvia. Merci de m'avoir aidé à régler les DTGS. Merci pour ton soutien intellectuel et manuel. « La route est longue, mais elle n'est pas à sens unique » comme on l'eut si bien dit (l'un des meilleurs proverbes Géorgiens m'a-t-on dit). La suite est évidente.

- À Mathieu (Trocmé). Merci d'avoir passé du temps avec moi à programmer le logiciel d'exploitation de données IRTF. Dommage que ce soit un « gadget » ... ;-) . J'y ai gagné beaucoup plus qu'un logiciel (en tout bien tout honneur...).

- Au personnel du CIES, compréhensif et efficace.

J'aimerais ajouter une note pour plus tard : « vous qui lisez cette vieille thèse, soyez tolérants, car n'oubliez pas qu'elle a été écrite il y a bien longtemps, en présence de personnes qui pourraient bien venir d'une galaxie lointaine, très lointaine ... (Eric, Marc, Jean-Claude, Caroline, Anne, Sylvia, Paul Trombeau, Isabelle, Zaz, Vincent, Mélodie, Juju, Emilie, Kévin, Cyprien, Aurélien, Nicolas, Godzilla, Christophe, Noelia, Matthieu, Kiki, Raphaël...) ... »

Enfin, merci Caroline pour ton soutien indéfectible et ta témérité. Je te rappelle que nous n'avons jamais joué au Yams, donc nous n'avons aucune confortable avance l'un par rapport à l'autre. De toute façon, je n'en connais toujours pas les règles...

Résumé

Spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface "corindon colloïdal/solution".

Étude expérimentale et analyses spectroscopiques *in situ*.

De nombreuses études de terrain ont suggéré que la (co)sorption des ions phosphate et uranyle à la surface des (hydr)oxydes de fer ou d'aluminium contrôlent la rétention de l'uranium (U) dans les sols, dans des conditions où la précipitation de phosphate d'uranyle est défavorisée (pH acide et/ou faibles concentrations en U). Cette thèse concerne les mécanismes de l'adsorption des ions phosphate et uranyle à la surface du corindon colloïdal, et l'influence de paramètres tels que le temps de réaction, le pH et les concentrations en ions phosphate et uranyle. Elle est la seule étude à ce jour visant à identifier les espèces de surface des ions phosphate et uranyle formées *in situ* à l'interface corindon-solution, au cours du processus d'adsorption et de la dissolution du corindon.

Les techniques utilisées pour l'étude de la spéciation à l'interface sont la zétamétrie et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA). La spectroscopie IRTF-RTA permet de sonder la surface de couches de colloïdes déposées sur le cristal RTA et mises au contact d'une solution aqueuse. Nous avons montré que la caractérisation des dépôts par la CPM permet de garantir la reproductibilité des analyses IR, aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif.

La modification de la surface du corindon au contact de solutions aqueuses à différents pH a été suivie par spectroscopie IRTF-RTA. À pH 3,3, l'hydratation de la surface du corindon conduit à une réorganisation rapide de la structure interfaciale qui s'apparente à une boehmitisation, voire une bayeritisation de surface. L'analyse IR prouve la formation rapide de boehmite à pH 4,5, par dissolution/reprécipitation, et suggère la formation massive d'une pseudo-boehmite plus ou moins amorphe à pH neutre. L'adsorption des ions phosphate et uranyle sur le corindon a donc principalement été étudiée à un pH de 3,3, pour lequel la modification du corindon se limite à une hydratation de surface.

L'adsorption d'ions phosphate sur le corindon se produit par chimisorption car elle déplace la valeur du point isoélectrique du corindon (8,2) vers des pH faibles. Les différentes méthodes utilisées montrent que les ions phosphate s'adsorbent à pH acide (3,3) par une combinaison de réactions de complexation de surface et de précipitation de surface dont la contribution relative dépend du taux de recouvrement de la surface par les ions phosphate et du temps de contact. À fort taux de recouvrement, on observe la précipitation de surface de phosphate d'aluminium, caractérisée par une bande d'absorption à 1137 cm^{-1} , attribuable aux vibrations d'élongation P-O, dont l'absorbance augmente avec le temps de contact et la concentration en phosphate. Cette précipitation s'accompagne de l'apparition de bandes d'absorption à des positions caractéristiques des vibrations de déformation O-H *i.e.* d'une réorganisation des groupements hydroxyles due à la diminution du potentiel et des charges surfaciques. L'étude montre donc que l'interface corindon/solution phosphatée évolue sur de longues périodes, la dissolution du corindon conduisant à la formation de précipités de surface et à des réorganisations des hydroxyles de surface.

L'étude des mécanismes d'adsorption de l'ion uranyle (1-10 μM) en présence d'ions phosphate a été abordée, pour des suspensions de corindon à pH 3,3. Les variations de potentiel ζ en fonction des taux de recouvrement surfacique en ions uranyle et phosphate indiquent la formation d'espèces de surface auxquelles participent à la fois les ions phosphate et uranyle, et l'implication de différents mécanismes. L'apparition de bandes IR fortement corrélées vers les 1107 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} et 971 cm^{-1} , observables lors de l'ajout d'uranyle aux systèmes corindon/solution phosphatées et attribuables aux vibrations d'élongation P-O, confirment la formation d'espèces de surface phosphatées de l'ion uranyle. La spectroscopie IR montre également que l'adsorption quantitative d'uranyle, observable à fort taux de recouvrement surfacique en phosphate, se produit au cours de la transformation de la surface du corindon en phosphate d'aluminium. Ceci suggère l'incorporation de U dans le réseau du précipité de surface et/ou la précipitation de surface de phosphate d'uranyle.

Bien que cette étude ait principalement été réalisée à un pH très acide, elle est d'intérêt pour la compréhension des mécanismes de rétention des ions phosphate (en tant que polluant) dans les sols. Elle a permis de mettre pour la première fois en évidence, par des techniques *in situ*, la formation de précipités de surface de phosphate d'aluminium sur un oxyde d'aluminium. Elle montre également sans équivoque la formation d'espèces de surface phosphatées de l'ion uranyle à pH acide. Elle suggère que l'incorporation de U dans le réseau de précipités de surface de phosphate d'aluminium et/ou la formation de précipités de surface de phosphate d'uranyle contrôlent la rétention à long terme de U à l'état de traces dans les sols, *i.e.* dans des conditions où les solutions des sols sont sous-saturées vis-à-vis des phosphates d'uranyle.

Mots clés : Ions phosphate, ions uranyle, corindon, alumine, adsorption, interface, spectroscopie IRTF-RTA, zétamétrie, isothermes, interférométrie CPM.

Abstract

Uranyl and phosphate speciation at the corundum/solution interface.

Experimental study and *in situ* spectroscopic investigations.

Several field studies suggested that the (co)sorption of phosphate and uranyl at the iron or aluminum (hydr)oxides surface controls the retention of uranium in soils, in conditions where uranyl phosphate precipitation is hindered (acidic pH and/or low U concentrations). This thesis deals with the sorption mechanisms of phosphate and uranyl on colloidal corundum, and the influence of parameters such as reaction time, pH and uranyl and phosphate concentrations. Up to day, it is the only study aiming to identify *in situ* the surface species formed by phosphate and uranyl at the corundum-solution interface, during the sorption process and corundum dissolution.

For the study of the speciation at the interface several techniques has been used. These include zetametry, attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR FTIR). The ATR FTIR spectroscopy allows to probe the surface of layers composed of colloids, deposited on ATR crystals, and put into contact of an aqueous solution. It has been showed the characterization of this layer by CPM microscopy allows to make reproducible IR analyses.

The surface modification of the corundum in contact with solutions at different pH has been followed by ATR FTIR spectroscopy. At pH 3.3, corundum surface hydration leads to a fast reorganization of the interfacial structure which seems to be a surface bayeritisation, or possibly boehmitisation. IR analyzes shows a fast boehmite formation at pH 4.5, by dissolution/precipitation, and suggests the massive formation of a pseudo boehmite more or less amorphous at neutral pH. Phosphate and uranyl sorption has thus been mainly studied at a pH of 3.3, where the corundum modification is limited to a surface hydration.

Phosphate sorption on corundum is a chemisorption since it moves the isoelectric point values of corundum (8.2) to lower pH. The different methods used show that phosphate are adsorbed at acidic pH (3.3) by a combination of surface complexation and surface precipitation, with relative contribution depending on the phosphate surface coverage rate and on the contact time. At high coverage rate, aluminum phosphate surface precipitation is observed, characterized by an absorption band at 1137 cm^{-1} , which can be attributed to the P-O elongation vibrations, which absorbance increases with contact time and phosphate concentration. During this precipitation, absorption bands also appear at characteristic O-H deformation vibrations positions revealing a reorganization of the hydroxyl groups due to the diminution of the potential and the surface charges. The study thus shows that the corundum/phosphated solution interface change over long periods, the corundum dissolution leading to the formation of surface precipitates and to the reorganization of surface hydroxyl.

The sorption mechanisms of uranyl ($1 - 10\text{ }\mu\text{M}$) in presence of phosphate have been studied for corundum suspensions at pH 3.3. The zeta potential variations in function of the surface coverage rate in uranyl and phosphate indicates the formation of surface species

composed of both phosphate and uranyl, implying several mechanisms. The apparition of strongly correlated IR bands at ~ 1107 , $\sim 1024\text{ cm}^{-1}$ and 971 cm^{-1} , observable during the addition of uranyl at the corundum/phosphated solutions systems and attributable to the P-O elongation vibration, confirms the formation of phosphated uranyl surface species. IR spectroscopy shows also that the quantitative sorption of uranyl, observable at high phosphate coverage rate, happens during the transformation of the corundum surface into aluminum phosphate. This suggests the incorporation of U in the surface precipitate structure and/or the uranyl phosphate surface precipitation.

Although this study has been mainly performed at acidic pH, it is of interest in the comprehension of the phosphate retention mechanisms (as pollutant) in soils. It permits to highlight for the first time, by *in situ* techniques, the formation of aluminum phosphate precipitate on aluminum oxide. It shows also clearly the formation of phosphated uranyl surface species at acidic pH. It suggests that the incorporation of U in the aluminum phosphate surface precipitate network and/or the formation of uranyl phosphate surface precipitates controls the long time retention of U at the state of traces in soils *i.e.* in conditions where the soils solutions are under saturated according to uranyl phosphate.

Keywords: phosphate, uranyl, corundum, alumina, sorption, interface, ATR FTIR spectroscopy, zetametry, isotherms, CPM interferometry.

Sommaire

Introduction générale.....	15
Chapitre 1. Développements méthodologiques : l'apport du couplage CPM/IRTF-RTA aux études spectroscopiques de l'interface colloïde solution	25
1 La spectroscopie IRTF-RTA	29
1.1 Principe de la réflexion totale atténuée	29
1.2 Mesure en RTA en milieu aqueux.....	30
1.3 Montage expérimental.....	31
2 La microscopie interférométrique CPM.....	33
2.1 Principe de la microscopie interférométrique « CPM »	35
2.2 Mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de dépôts	37
2.3 Montage expérimental.....	38
2.4 Caractérisation des dépôts de corindon sur les cristaux en RTA	40
2.4.1 Procédure de dépôt	40
2.4.1.1 Mode opératoire	40
2.4.1.2 Dépôt « standard ».....	42
2.4.2 Suivi des paramètres du dépôt par CPM, validation par CPM et MEB	43
2.4.2.1 Les paramètres suivis	43
2.4.2.2 Évolution des paramètres en effectuant des dépôts « standards » successifs.....	45
2.4.2.3 Comparaison avec AFM et MEB	47
2.4.3 Estimation de la quantité de Corindon déposée et conséquence pour l'analyse IRTF-RTA	49
3 Discussion et conclusion	50
Chapitre 2. Étude de la réactivité de surface du Corindon.....	51
1 Corindon utilisé dans l'étude.....	53
2 Le corindon	55
2.1 Cristallographie	55
2.2 Surface en l'absence de ligands	56
2.2.1 Surface en absence de H ₂ O	56
2.2.2 Surface en présence de H ₂ O	57
3 Mesure du potentiel de surface du corindon	59
4 Évolution de l'interface corindon / solution.....	61
5 Discussion et conclusion	65
Chapitre 3. Étude des mécanismes d'adsorption des ions phosphate sur le corindon.....	67
1 Résumé bibliographique.....	71
2 Méthodes expérimentales utilisées dans l'étude du système corindon / phosphate	75
2.1 Expériences en réacteur fermé	75
2.2 Mesures de mobilité électrophorétique	75
2.3 Expériences IRTF-RTA	76
3 Spéciation aqueuse de l'ion phosphate.....	77
3.1 Spéciation calculée	77
3.2 Spéciation aqueuse analysée par IRTF-RTA	78
4 Résultats expérimentaux sur l'adsorption des ions phosphate à l'interface corindon / solution.....	82

4.1	Influence du pH sur l'adsorption des ions phosphate	82
4.2	Adsorption macroscopique de l'ion phosphate à pH 3,3.	85
4.3	Dépendance du potentiel ζ du corindon vis-à-vis de l'adsorption des ions phosphate à pH 3,3.	90
5	Expériences IRTF-RTA in situ	93
6	Conclusion.....	98
Chapitre 4. Étude de l'adsorption de l'ion uranyle sur le corindon en présence d'ions phosphate.....		99
1	Revue bibliographique : Spéciation aqueuse de l'uranium(VI)	104
1.1	Aspects structuraux	104
1.1.1	En l'absence de ligand.....	104
1.1.2	En présence d'ions carbonate.....	105
1.2	Aspects thermodynamiques.....	106
1.2.1	Spéciation en l'absence de ligand	106
1.2.2	Spéciation en présence d'anions carbonate.....	109
1.2.3	Spéciation en présence d'anions phosphate	110
2	Revue bibliographique : l'adsorption et la spéciation de U(VI) à l'interface solution / minéral ou colloïde.....	116
3	Étude de l'adsorption de U(VI) sur le corindon en présence d'ions phosphate, à pH 3,3.	118
3.1	Procédures expérimentales	118
3.1.1	Expériences en réacteur fermé	118
3.1.2	Mesures de mobilité électrophorétique	118
3.1.3	Expériences IRTF RTA.....	119
3.2	Résultats expérimentaux	120
3.2.1	Adsorption de l'ion uranyle dans des suspensions d'alumine phosphatées.....	120
3.2.2	Variations du potentiel ζ du corindon avec l'adsorption d'uranyle	122
3.2.3	Expériences IRTF RTA <i>in situ</i>	124
4	Discussion et conclusion	130
Conclusions et perspectives		133
Tables et figures		137
Annexes.....		145
1	Annexe I. Description du montage IRTF utilisé	147
1.1	Le spectroscope IRTF	147
1.2	Pompe péristaltique et réservoir.....	148
1.3	Contrôle et régulation du pH, titreur.	148
1.3.1	Mesure du pH.....	148
1.3.2	Régulation du pH	149
1.3.3	Titreur.....	150
1.4	Atmosphère contrôlée	151
1.5	Régulation thermique	151
1.6	Spectres IRTF.....	152
2	Annexe II. Optimisation de la procédure de déposition des couches de colloïdes de corindon sur cristal RTA	153
2.1	Propriétés de la suspension	154
2.1.1	PH de la suspension.....	155
2.1.2	Force ionique de la suspension.....	156
2.1.3	Ratio colloïde/solution de la suspension	156
2.1.4	Temps d'agitation de la suspension	157
2.2	Influence du temps de contact suspension – cristal.....	158

2.3	Influence du rinçage	159
2.4	Séchage du dépôt final	160
2.5	Recyclage / nettoyage des cristaux.....	161
3	Annexe III. Interface solide/solution. Théorie DLVO.	163
3.1	Charges de surface	163
3.2	Couche diffuse d'ions.....	167
3.3	Théorie DLVO	171
	Références bibliographiques	177

Introduction générale

De la migration des radioéléments dans l'environnement

L'activité humaine génère de la pollution, qui concerne notamment les radioéléments¹. Cette dernière pollution pourrait être causée par les activités d'extraction de matières fissiles^{2 3 4 5}, mais aussi potentiellement par le stockage des déchets nucléaires. En effet, les déchets nucléaires à longue durée de vie et à forte activité sont amenés à être stockés dans des sites géologiques profonds. Cette activité est en pleine expansion^{1 6}. Un des problèmes principaux concernant le stockage de déchets nucléaires dans des sites géologiques profonds est la migration potentielle d'éléments radiotoxiques (e.g. l'uranium) dans les eaux naturelles et la géosphère⁷. La majorité des déchets nucléaires à stocker, à temps de vie courte et à faible activité, est quant à elle entreposée en surface, dans des alvéoles. Ces alvéoles étant soumises plus ou moins directement aux conditions climatiques, le risque de dissémination des éléments radioactifs dans les eaux naturelles n'est pas à exclure.

Le principal acteur du transport des éléments transuraniens dans la géosphère est l'eau^{1 8}. Afin de comprendre au mieux le comportement des radionucléides et des toxiques chimiques dans les milieux aquatiques naturels, il faut tenir compte de nombreux phénomènes géochimiques plus ou moins complexes, tels la dissolution et la précipitation de phases minérales, l'hydrolyse et la complexation aqueuse des éléments d'intérêt, ainsi que leur rétention sur des minéraux ou colloïdes par échanges ioniques, adsorption (i.e. complexation de surface) et précipitation de surface, et également les phénomènes physico-chimiques liés à la présence de colloïdes¹. Ces derniers jouent un rôle majeur dans la migration des éléments chimiques dans l'environnement. En sciences de la Terre, ils sont définis comme des particules minérales ou organiques de petite taille (généralement inférieure au micron). Les colloïdes sont souvent présents en suspension dans les eaux naturelles. Ils peuvent se déplacer avec les fluides en transportant divers polluants car leurs grandes surfaces spécifiques, et leurs propriétés de surface, les rendent susceptibles d'adsorber une grande quantité et variété d'espèces chimiques, e.g. ligands inorganiques ou organiques, éléments métalliques, radionucléides.

L'adsorption sur des particules inorganiques (et sur la matière organique colloïdale) de ligands inorganiques et organiques (ainsi que de matière organique), est un processus géochimique important dans les sols et le milieu aquatique^{9 10 11 12}. Cette adsorption influence la réactivité de surface des minéraux et des colloïdes vis-à-vis des éléments métalliques et des radionucléides. Elle tient par conséquent un rôle important dans la mobilité de ces éléments (e.g. l'uranium) dans l'environnement^{7 13 14 15 16 17}. En particulier, les ligands inorganiques (e.g. les ions phosphate, carbonate) ont une grande influence sur les cycles géochimiques des métaux⁴⁰. La présence de certains de ces anions est directement liée à l'activité biologique. Or, l'activité biologique tient aussi un rôle important dans la migration des radioéléments et son contrôle méthodologique peut être exploité pour traiter l'eau contaminée par des métaux lourds ou des radioéléments¹⁸. *De facto*, eu égard l'activité biologique, il existe une relation particulière entre la migration d'uranium et la présence d'ions phosphate⁴.

Les processus mis en jeu dans la migration des éléments métalliques et des radioéléments dans les milieux naturels sont donc nombreux et complexes, et il y a un besoin croissant de réaliser des prévisions fiables de la migration des radioéléments dans l'environnement. Ces processus sont de plus en plus étudiés, en combinant des campagnes de mesure effectuées sur le terrain, des expériences en laboratoire et ainsi que des modélisations

mathématiques hydrogéologiques et géochimiques. Les simulations numériques, qui tiennent compte de caractéristiques géochimiques du système, sont généralement effectuées par le biais de modèles thermodynamiques voire thermocinétiques. Il existe de nombreux modèles géochimiques, mais ceux-ci doivent être alimentés dans tous les cas par les données physico-chimiques *ad-hoc*. Dans une approche préliminaire, il est possible de présélectionner les espèces chimiques susceptibles d'être présentes dans le système géochimique à simuler, par exemple avec le modèle des charges partielles⁸. Néanmoins, il reste indispensable de collecter des informations sur la nature, la structure, la stabilité thermodynamique, et la cinétique de formation des espèces chimiques contrôlant la mobilité des éléments métalliques et radioéléments dans les milieux naturels, afin d'alimenter les modèles. Notamment, les espèces présentes à la surface des minéraux et des colloïdes au contact d'eaux naturelles (i.e. en présence de ligands inorganique et organique) doivent être caractérisées, de même que les interactions existant entre elles.

Cette thèse s'inscrit dans ce cadre.

Elle est dédiée à l'étude de l'influence de la présence de ligands phosphate sur l'adsorption de l'uranium(VI) (de l'ion uranyle) sur des colloïdes de corindon, et inclue des études par spectroscopie de surface *in situ* de l'interface corindon colloïdal / solution en l'absence et en présence du ligand et d'uranium.

De l'importance des colloïdes dans la migration

Il existe souvent une relation entre la taille et la fonction d'un objet¹⁹. Les colloïdes appartiennent à la classe des entités ayant une taille comprise entre celle des molécules (nanométriques) et celle des particules (micrométriques). Ils peuvent être considérés comme des molécules géantes du fait de leur réactivité, et comme des particules minuscules du fait de leur mobilité. La migration des colloïdes est contrôlée par la diffusion, l'interception et la sédimentation^{21 20}. De plus, leur mobilité est liée à la chimie des solutions²¹, et également à la chimie de leur surface, qui joue un rôle important dans leur migration dans l'environnement²¹. En effet, l'accrétion des colloïdes est très dépendante de la chimie de la solution^{22 23 24} et de l'hydrodynamique du système au sens large^{31 32 25 26 27 28}.

Lorsqu'un colloïde s'approche d'une interface solide-liquide, sa fixation dépend d'une combinaison de forces agissant sur le colloïde^{29 30 31 32}. Ces forces peuvent être de type électrostatiques, London - van der Waals, ou alors d'origine physique comme hydrodynamiques ou encore gravitationnelles²¹. La rétention des colloïdes sur une surface devient plus importante lorsque la force ionique de la solution augmente²¹. De plus, les colloïdes ont tendance à s'agréger lorsque le pH des suspensions dans lesquelles ils se trouvent se rapproche du PZC (point de charge zéro – voir annexe III). Ainsi, la morphologie du profil de dépôt des colloïdes est très sensible aux propriétés chimiques (force ionique et pH) et physiques d'un système²¹. Des modèles ont été développés afin de décrire les cinétiques d'agrégation des colloïdes³³. Cette agrégation joue un rôle important dans le domaine de la qualité des eaux^{34 35 36}. Les colloïdes sont également soumis aux phénomènes de dissolution et/ou précipitation. Ils peuvent adopter des configurations métastables thermodynamiquement. Ces colloïdes métastables, possédant une grande surface spécifique doublée d'une mobilité environnementale élevée, sont des acteurs importants du transport des transuraniens¹. Il est donc primordial de caractériser les réactions et les paramètres qui déterminent dans un système naturel la réactivité chimique et la charge de surface des

colloïdes, lesquels contrôlent l'adsorption de l'uranium et des transuraniens, et l'agrégation / dispersion des pseudo-colloïdes formés.

Dans cette thèse dédiée au système corindon colloïdal / ion phosphate / ion uranyle, nous avons consacré une part importante des travaux à l'étude de la réactivité chimique et de la charge de la surface des colloïdes de corindon, en l'absence et en présence des ions phosphate et uranyle.

Les processus de migration / rétention de l'ion uranyle dans l'environnement : état des connaissances et études requises

L'uranium est bien connu pour sa toxicité, aussi bien en tant que métal lourd que pour sa radioactivité³⁷. La compréhension de sa migration est donc importante pour prévoir et anticiper son influence à long terme sur l'environnement et la santé des populations^{5 37}. Plus encore, cette compréhension doit aider à prendre des décisions concernant la réhabilitation des sites contaminés⁵. Les activités minières peuvent avoir produit des rejets qu'il faut traiter et se charger pour éviter toute contamination éventuelle⁵.

Dans l'environnement, la concentration aqueuse en ions uranyle peut varier classiquement de la micromole à la millimole par litre^{5 38 39}. Dans des conditions environnementales oxydantes, l'uranium se trouve typiquement sous sa forme hexavalente, UO_2^{2+} ^{7 37}. U (VI) est potentiellement mobile dans la géosphère sous forme de pseudo-colloïdes (i.e. de complexe de surface sur les colloïdes naturels) ou d'ions aqueux complexes. En effet, l'uranyle dissous réagit avec beaucoup d'anions des eaux naturelles pour former des complexes de coordination aqueux stables^{5 7 40 41 42}. Des études ont montré que l'uranium(VI) est principalement mobile sous forme de complexes carbonaté de l'ion uranyle dans les eaux marines et les eaux de nappe²¹⁶, et de complexes humate de l'ion uranyle dans les solutions des sols⁴³.

La compréhension du comportement chimique de l'uranium(VI) dans l'environnement requiert aussi des connaissances sur la nature des espèces qui se forment à l'interface entre les phases colloïdales et minérales des sols et les eaux de surface ou de nappe. L'adsorption de l'uranium(VI) sur des surfaces minérales est en effet l'un des plus importants phénomènes diminuant sa mobilité^{37 44}. L'adsorption de l'ion uranyle a déjà été étudiée sur différents matériaux géologiques³⁷: carbonates^{45 190}, oxy-hydroxydes de fer^{46 47 48 49 171}, oxy-hydroxydes de manganèse⁵⁰, oxy-hydroxydes d'aluminium^{51 52 180 202}. Les processus d'adsorption fixent l'ion uranyle sur les surfaces des minéraux constitutifs des roches et provoquent sa rétention^{53 54 55 56 57}. En particulier, la présence de certains ligands a une grande influence sur le comportement de l'uranyle vis à vis des surfaces minérales³⁷. Par exemple, l'adsorption à la surface d'argiles peut être à l'origine du fort enrichissement en uranium dans des sols tourbeux^{7 58 59}. Plusieurs études ont également mis en évidence de fortes accumulations en U(VI) dans les sols et sédiments riches en phosphate (e.g.^{57 60}). Sur le site du réacteur naturel de Bangombé, des processus de co-adsorption d'ions phosphate avec des ions uranyle dissous, probablement via un mécanisme de précipitation de phosphate ferrique à la surface des oxydes de fer, ont mené à de forts enrichissements en U dans les sédiments altérés par des eaux oxydantes riches en P^{54 61}.

Ainsi, étudier l'influence des ions phosphate sur la spéciation de U(VI) à la surface de phases minérales / colloïdales est d'intérêt pour l'étude de la migration de U dans la

géosphère. En premier lieu, l'adsorption de ces ligands à la surface des oxydes et des argiles peut modifier la réactivité de surface des minéraux et des colloïdes inorganiques présents dans les sols et sédiments. La caractérisation des réactions et des paramètres qui contrôlent l'adsorption des ions phosphate sur des colloïdes ou minéraux de type (oxy-hydr)oxydes de fer et d'aluminium est également requise dans le cadre d'études prévisionnelles concernant le cycle du phosphore dans le milieu naturel, en tant que nutriment pour les plantes ou élément polluant des eaux de nappe. En second lieu, les ions phosphate peuvent être co-adsorbés avec l'ion uranyle pour former des complexes de surface ternaires et / ou des précipités de surface. Il est donc primordial de connaître la spéciation des ions phosphate, et des ions uranyle en présence de ligands phosphate, à la surface des minéraux et colloïdes d'intérêt tels que les (hydr)oxydes de fer ou d'aluminium qui sont omniprésents dans les sols et sédiments.

De nombreux articles ont déjà été consacrés aux mécanismes d'adsorption des ions phosphate sur des (hydr)oxydes de fer et d'aluminium. Des études de la rétention macroscopique des ions phosphate ont suggéré la formation de complexes de surface en sphère interne à des groupements de surface hydroxyle, la formation de complexes de surface en sphère externe à des groupements hydroxyle chargés positivement, et la précipitation de surface¹³⁴. La spéciation de surface des ions phosphate sur des (hydr)oxydes de fer a été également étudiée au niveau moléculaire par des analyses *ex-situ* and *in situ* utilisant la spectroscopie Infra Rouge à Transformées de Fourier (IRTF). Les études ont montré que différents complexes de l'ion phosphate peuvent coexister sur une surface minérale, et que la spéciation dépend du pH, de la concentration surfacique en ions phosphate, et de la réactivité et concentration des groupes de surface^{137 143 144}. Par contre, peu d'études spectroscopiques ont été consacrées à la spéciation des ions phosphate sur les (hydr)oxydes d'aluminium. Des études par des techniques spectroscopiques *ex-situ* ont suggéré la formation de complexes de surface de l'ion phosphate, lesquels sont des précurseurs dans la formation de précipités de surface de type phosphate d'aluminium^{146 147 163}. La formation de ces précipités est favorisée à pH acide et à des concentrations surfaciques en ions phosphate élevées. Cependant, la dynamique des ions phosphate aux interfaces solution / (hydr)oxyde d'aluminium reste inconnue, dans la mesure où ces systèmes ont été étudiés uniquement via des analyses spectroscopiques *ex-situ*.

Des investigations *in situ* des changements structuraux qui se produisent à l'interface, au cours de l'adsorption des ions phosphate et de la dissolution de l'(hydr)oxyde d'aluminium, sont nécessaires pour confirmer / infirmer la formation de précipités de surface de type phosphate d'aluminium sur des (hydr)oxydes d'aluminium, et étudier la transition entre complexation de surface et précipitation de surface des ions phosphate.

En ce qui concerne la spéciation de surface de U(VI), des études ont montré que l'ion uranyle peut participer à la formation de complexes de surface avec les groupements hydroxyle présents à la surface des minéraux. Il peut également être co-adsorbé avec les anions dissous (humate, phosphate, carbonate) pour former des complexes de surface ternaires sur les minéraux/colloïdes, ou des précipités de surface^{13 14 15 16 64}. Dans le cas de ligands carbonate, la formation de complexes de surface ternaires a été suggérée par des modélisations géochimiques^{54 62 63 171 173}, et a été confirmée par des analyses spectroscopiques par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou IRTF-RTA de U(VI) à la surface d'oxydes de fer et d'aluminium^{17 64 209 223}. Des complexes uranyle-citrate ont également été identifiés par des analyses spectroscopiques de la surface de la gamma-alumine²²⁴ et de la goethite²²⁹. Des expériences d'adsorption de l'ion uranyle sur la ferrihydrite ont montré que l'addition d'ions phosphate en solution augmente la rétention de

U(VI) à pH faible ⁶⁰. Ils ont suggéré la formation de complexes de surface ternaires et / ou d'un précipité de surface de type phosphate ferrique qui aurait une grande affinité chimique pour U(VI). Néanmoins, aucune étude spectroscopique *in situ* des espèces uranyle qui se forment aux interfaces solution / oxydes de Fe ou Al en présence de ligands phosphate n'avait été reportée à ce jour dans la littérature.

Ainsi, des études spectroscopiques sont nécessaires pour caractériser directement la structure d'éventuels complexes/ surface-U(VI)-phosphate (et/ou ou précipités de surface) sur des phases minérales ou colloïdales des sols et sédiments, et en particulier sur les (hydr)oxydes d'aluminium qui ont une forte affinité chimique vis-à-vis de l'ion uranyle.

Les buts et les objectifs de l'étude... Et la nécessité de méthodes de caractérisation directe de l'interface

La modélisation du comportement environnemental de l'ion uranyle nécessite une connaissance approfondie de la nature et de la structure des espèces uranyle adsorbées à la surface des minéraux ou des colloïdes qui sont omniprésents dans les systèmes naturels eaux / sols ou roches et qui possèdent une grande réactivité de surface (oxyhydroxydes de fer ou d'aluminium, argiles) et ceci pour des conditions géochimiques des eaux de surface et souterraines (présence de ligands inorganiques et organiques) ⁴⁰.

Un défi scientifique majeur est de comprendre les rôles respectifs de la spéciation aqueuse de U(VI) en présence d'anions ⁷ et des caractéristiques de surface des solides (réactivité, nature et abondance des ligands de surface, charge de surface) sur la spéciation de surface de l'uranyle. Un autre défi scientifique est l'identification *in situ* des espèces surfaciques, au cours du processus d'adsorption et de l'interaction solide/solution. Cette identification *in situ*, en fonction du temps de réaction, permet d'étudier la dynamique des ions à l'interface *i.e.* la cinétique d'adsorption ainsi que les rôles de la réorganisation structurale des ligands de surface et de la ré-adsorption des espèces mises en solution par dissolution solide sur les mécanismes réactionnels de l'adsorption. Concernant la dissolution également, des méthodes de caractérisation directes de la réactivité surfacique ont été préconisées pour prédire précisément les taux de dissolution des minéraux naturels, qui restent mal compris ou peu quantifiés ⁶⁵.

En répondant à ces défis, on peut fournir des données structurales, thermodynamiques et cinétique fiables sur les espèces adsorbées, qui sont nécessaires à la modélisation du cycle géochimique de l'ion uranyle ⁷.

Le but principal de la présente étude est de caractériser les mécanismes de la (co)adsorption des ions phosphate et uranyle à la surface du corindon colloïdal, et d'identifier les espèces surfaciques formés *in situ* à l'interface alumine/solution. Il s'agit de comprendre l'influence de paramètres clés sur les mécanismes et la spéciation de surface : temps de réaction, pH, concentrations en ions phosphate, qui contrôlent la spéciation aqueuse des ions et les caractéristiques de la surface (charge, nature et organisation des ligands à l'interface...).

Ainsi, les objectifs de la thèse étaient les suivants :

1 - Caractériser les propriétés de surface du corindon, connaître sa réactivité de surface, étudier les charges et structures développées à l'interface en fonction du pH et du temps de réaction.

2- Identifier les mécanismes de l'adsorption et les espèces de l'ion phosphate formées à l'interface corindon / solution, comprendre l'influence du temps, des caractéristiques du solide (charges de surface, taux de recouvrement de la surface en phosphate...) et des caractéristiques de la solution (pH, concentration en ions phosphate). Nous nous sommes focalisés en particulier sur la spéciation de surface du phosphate à pH acide, où le développement d'une charge positive à la surface du corindon favorise une grande variété de processus d'adsorption.

3 - Caractériser, dans le système ternaire corindon / ion phosphate / ion uranyle et à pH acide, les mécanismes de l'adsorption des ions uranyle et les espèces formées à l'interface, en fonction du temps et pour différentes concentrations en ions uranyles et phosphate i.e. en fonction de la spéciation des ions uranyles et des différents mécanismes d'adsorption des ions phosphate identifiés.

Dans cette thèse, les méthodes utilisées pour la caractérisation *in situ* de l'interface corindon / solution sont :

- la zétamétrie, qui permet d'étudier le potentiel et la charge imparties à la surface par les réactions de protonation des hydroxyles de surface ou d'adsorption, et donne ainsi des informations indirectes sur les espèces surfaciques,
- la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) qui permet une analyse directe des structures et espèces à l'interface corindon / solution.

Il s'agissait donc d'étudier l'interface en fonction du temps de réaction *i.e.* au cours des interactions corindon/solution, pour différentes conditions chimiques (pH, concentrations en phosphate...). Ceci nécessitait de pouvoir comparer entre eux les résultats de différentes expériences IRTF-RTA. Ainsi, l'objectif préliminaire de la thèse a été le développement de méthodologies pour améliorer les possibilités d'application de la spectroscopie IRTF-RTA à nos études. Il s'agissait en particulier de mettre au point une procédure pour obtenir des dépôts reproductibles de couches colloïdales de corindon (à analyser) sur le cristal RTA, et de caractériser ces dépôts (mis au contact de solutions dans les expériences IRTF) afin d'estimer des paramètres importants du système tel que le rapport surface/solution. La caractérisation a nécessité l'emploi de différentes techniques de mesures, dont la Coherence Probe Microscopy (CPM) qui a été utilisé pour l'analyse de couches inhomogènes.

L'utilisation de la spectroscopie IRTF-RTA nous a guidé dans le choix du corindon (α - Al_2O_3) pour l'étude de l'adsorption des ions phosphate, car le corindon est plus stable thermodynamiquement que la γ -alumine et ne possède pas de groupements OH dans sa structure dont les bandes d'absorption pourraient masquer des bandes spécifiques à l'ion phosphate. Le corindon est donc considéré ici comme un solide modèle pour l'étude des interactions aux interfaces (hydr)oxydes d'aluminium / solutions phosphatées.

Description détaillée des moyens mis en œuvre

La caractérisation des mécanismes d'adsorption, et l'identification des espèces sorbées, a été menée grâce à une démarche expérimentale complète. Les techniques suivantes ont principalement été utilisées pour mener à bien les différentes études : la zétamétrie, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) et la microscopie interférométrique CPM (Coherence Probe Microscopy). Nos études ont aussi nécessité la réalisation d'expériences classiques d'adsorption en réacteurs fermés, et l'utilisation d'un modèle thermodynamique d'interaction minéral / solution.

Des études macroscopiques en réacteur fermé ont été effectuées en faisant varier différents paramètres. Ceci a permis d'établir des isothermes relatives à l'adsorption d'ions phosphate sur le corindon et de détailler les enveloppes d'adsorption obtenues. Le modèle thermodynamique a permis de calculer la spéciation des espèces aqueuses dans les conditions expérimentales utilisées, et l'indice de saturation des solutions vis-à-vis de phases minérales.

La zétamétrie permet de mesurer le potentiel zêta. Celui-ci correspond au potentiel électrique présent à une certaine distance de la surface (≈ 1 nm) de particules dispersées, dans la double couche interfaciale, à la fin de la couche diffuse de contre-ions. Dans le cas présent, la zétamétrie a été utilisée afin d'accéder à la densité de charge de surface de colloïdes de corindon en contact avec différentes concentrations en ions uranyle et phosphate. Cette charge est le fait de réactions d'adsorption ou d'ionisation de groupes surfaciques. Il est possible de distinguer les complexes de sphère interne, externe et les précipités de surface¹³⁴. Ainsi, les variations de potentiel zêta en fonction de différents paramètres permettent d'identifier indirectement différentes espèces se formant à la surface du corindon.

Des expériences IRTF-RTA novatrices a été mises au point, permettant d'effectuer des études cinétiques *in situ*, quantitatives et en temps réel de l'interface colloïde/solution. Dans les expériences IRTF-RTA, le cristal RTA est recouvert d'une couche de colloïdes (mise au contact d'une solution) qui est alors sondée par spectroscopie IRTF. L'évolution du signal IR donne des informations sur la nature des espèces à l'interface colloïde/solution et sur la structure de celle-ci. L'utilisation opérationnelle de la couche de colloïdes sur le cristal RTA a nécessité l'élaboration d'une procédure de dépôt reproductible et maîtrisée. Pour atteindre cet objectif, une technique de mesure a été utilisée pour caractériser le dépôt de colloïdes obtenu. Cette technique est basée sur le principe de la microscopie interférométrique à sonde à faible cohérence, ou microscopie CPM (Coherence Probe Microscopy). Ceci a permis de mener des études IRTF RTA reproductibles et donc tout à fait comparables entre elles.

Au fil de la thèse

Le premier chapitre concerne les développements méthodologiques effectués pour réaliser les expériences IRTF-RTA, i.e. la mise au point des dépôts colloïdaux sur cristal RTA et leur caractérisation, notamment par CPM. Il donne aussi des exposés synthétiques des principes et des montages IRTF-RTA et CPM. Ce chapitre a été allégé en plaçant une partie des travaux effectués et des résultats obtenus dans les annexes I et II.

Le second chapitre est consacré au corindon en l'absence de ligand. Une partie de ce chapitre décrit les états et les propriétés de surface du corindon. Le reste du chapitre est dédié

à l'étude, par IRTF-RTA, de la réactivité surfacique du corindon au contact d'un électrolyte NaCl, et à l'évolution de la structure interfaciale en fonction du temps et du pH.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption du phosphate aqueux sur les colloïdes de corindon, et à la caractérisation de la spéciation de surface du phosphate à pH acide par IRTF-RTA et zétamétrie. Cette étude montre l'influence du taux de recouvrement surfacique en phosphate, du temps de réaction et de la dissolution du solide sur les mécanismes d'adsorption et la spéciation de surface de l'ion phosphate.

Enfin, le quatrième chapitre est dédié à l'étude du système uranyle / corindon / phosphate à pH acide, à partir d'isothermes d'adsorption et des mesures à l'interface par IRTF-RTA et zétamétrie. Cette étude révèle les influences du taux de recouvrement surfacique en phosphate et du temps de réaction sur les mécanismes de (co-)adsorption et la spéciation de surface de l'ion uranyle.

La conclusion regroupe bien évidemment les différents résultats obtenus, et présente une discussion des perspectives apportées par ce travail et des développements futurs de l'étude.

Chapitre 1.

**Développements méthodologiques :
l'apport du couplage CPM/IRTF-RTA
aux études spectroscopiques de
l'interface colloïde solution**

Une connaissance approfondie des mécanismes de la (co-)adsorption des ions phosphate et uranyle sur le corindon requière l'identification des espèces qui se forment à l'interface corindon / solution, en fonction du temps et d'autres paramètres clés tels que le pH et la concentration aqueuse et surfacique des ions. Dans ce travail, l'identification des espèces / précipités de surface *in situ* est basée, en grande partie, sur l'utilisation de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (IRTF-RTA) pour :

- caractériser la structure *in situ* des espèces uranyle et/ou phosphate à l'interface colloïdes d'alumine / solution,
- suivre l'évolution de la spéciation de surface au cours du temps *i.e.* au cours des processus d'adsorption des ions et de dissolution des colloïdes.

La spectroscopie IRTF-RTA fait partie des rares techniques permettant une analyse *in situ* du phénomène d'adsorption. Elle a déjà été appliquée à l'étude de la spéciation de surface *in situ* de nombreux anions (sulfate, phosphate, carbonate, perchlorate, sélénate, borate...) sur différents (hydr)oxydes (de fer, d'aluminium ou de titane), et a permis de faire la distinction entre complexes de sphère interne et de sphère externe, et de mettre en évidence la formation de certains complexes de surface ternaires ⁶⁶. Dans cette technique, une couche de colloïdes minéraux est déposée sur un cristal RTA (guide d'onde) au contact de la solution, permettant une analyse de la surface minérale en milieux aqueux. La méthode de déposition, basée initialement sur l'utilisation d'une suspension très concentrée ou sur l'application du solide non séché (obtenu après des expériences d'adsorption en réacteur fermé) sur le cristal, a évolué vers le dépôt d'une couche colloïdale adhérent à la surface du cristal (« coating »), mise au contact de la solution ⁶⁷. L'utilisation de cette méthode de déposition permet d'améliorer la sensibilité de la technique et de suivre l'évolution de l'interface au cours du temps. Néanmoins, aucune étude n'a reporté les caractéristiques (épaisseur, rugosité...) des couches colloïdales (« coatings ») utilisées lors des expériences IRTF-RTA. Or, il est primordial de maîtriser la méthode de déposition de ces couches et de connaître les caractéristiques des dépôts utilisés si l'on veut obtenir des mesures reproductibles et pouvoir comparer entre eux les résultats de différentes expériences IRTF-RTA.

Une grande part des travaux de thèse a donc été consacrée à la mise au point d'une méthode permettant d'obtenir, avec une bonne reproductibilité, des dépôts de colloïdes d'alumine-alpha ayant des caractéristiques connues (morphologie, taux de recouvrement du cristal, épaisseur, homogénéité...), ce qui augmente considérablement les potentialités de la spectroscopie IRTF-RTA pour les études de la spéciation d'ions à l'interface alumine/solution. Les caractéristiques des dépôts ont été étudiées par microscopie interférométrique (Coherence Probe Microscopy, CPM). Il a été nécessaire d'utiliser la CPM pour analyser des couches inhomogènes et mettre en place des procédures spécifiques. Cette partie fait l'objet d'un article soumis à Applied Surface Science (2009) ⁶⁸.

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, le principe de la spectroscopie IRTF-RTA est exposé et le montage expérimental utilisé est décrit. Le principe de la CPM est détaillé dans la seconde partie du chapitre, de même que le système de mesure, son utilisation pour la caractérisation de couches inhomogènes et la validation, par MFA et MEB, des mesures obtenues par CPM dans le cas de couches inhomogènes de colloïdes de corindon. Finalement, la mise au point d'un dépôt standard des colloïdes de corindon sur cristal RTA, et les caractéristiques du dépôt déterminées par CPM, sont présentées dans la dernière partie.

1 La spectroscopie IRTF-RTA

1.1 Principe de la réflexion totale atténuée

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (IRTF-RTA) permet d'étudier des systèmes en tirant profit d'un phénomène optique appelé la réflexion totale. Dans les spectroscopes IRTF-RTA, un faisceau infrarouge atteint la surface d'un cristal RTA avec un angle particulier (dit « de Brewster »), ce qui produit un phénomène de réflexion totale. Ceci induit la création d'une onde évanescente qui va sonder la zone proche de l'interface (figure 1).

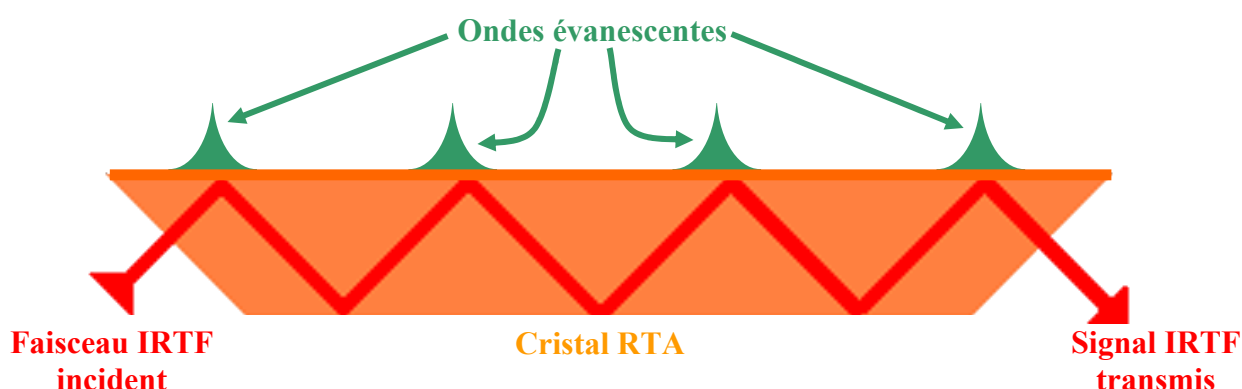


Figure 1 : schéma de principe d'un cristal en réflexion totale atténuée (RTA) sondé par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).

Dans cette étude, des cristaux de ZnSe (figure 2) et de Ge ont été utilisés.



Figure 2: photographie de l'intérieur d'une cellule RTA montrant un cristal ZnSe typiquement utilisé lors des expériences. Celui-ci est recouvert d'une couche de colloïdes de corindon (« aspect blanchâtre »).

Dans les cristaux utilisés dans cette thèse (ZnSe et Ge), le faisceau pénètre avec un angle d'incidence de 45° (par rapport à la normale à la surface du cristal), et le rayonnement subit 8 réflexions successives.

Dans les expériences IRTF-RTA réalisées dans cette thèse, la démarche expérimentale consiste à déposer une couche de colloïdes sur le cristal. Cette couche est alors sondée par le faisceau IRTF. Il faut impérativement que la profondeur sondée soit supérieure à l'épaisseur du dépôt de colloïdes. La caractérisation du dépôt (épaisseur, taux de recouvrement du cristal RTA, estimation de l'indice de réfraction) sera assurée par la microscopie interférométrique CPM.

1.2 Mesure en RTA en milieu aqueux

La profondeur de pénétration d'une onde évanescente dans le dépôt dépend, entre autres, de l'indice de réfraction de celui-ci. L'intensité de cette onde décroît exponentiellement avec la profondeur sondée (équation 1) :

$$E(z) = E_0 \exp \left[-2\pi \lambda / n_1 \left\{ \sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2 \right\}^{1/2} \cdot z \right]$$

Équation 1 : intensité d'une onde évanescente (E(z)) en fonction de la distance à l'interface (z).

avec n_1 : indice de réfraction du cristal RTA (2,4 pour le ZnSe et 4 pour le Ge)
 n_2 : indice de réfraction du dépôt en milieu aqueux
 θ : angle de réfraction (normal à la surface, 45° pour le ZnSe et le Ge)
 z : distance par rapport à la surface du cristal.
 λ : longueur d'onde de l'onde évanescente

La profondeur de pénétration, d_p (équation 2), est définie comme étant la profondeur à laquelle l'intensité de l'onde évanescente n'est plus qu'à 63% de sa valeur initiale (E_0). La profondeur réellement sondée est cependant proche de $3.d_p$ (profondeur pour laquelle l'intensité a chuté de 95% de sa valeur initiale).

$$d_p = \frac{10\,000}{2\pi \times \nu \times n_1} \times \left(\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Équation 2 : profondeur de pénétration (d_p) d'une onde évanescente (en μm) en fonction du nombre d'ondes (ν , en cm^{-1}).⁶⁹

Expérimentalement, l'indice n_2 est estimé en considérant que la fraction volumique du dépôt rempli d'air est saturée en eau quand le dépôt est mis au contact d'une solution aqueuse. n_2 est estimé à 1,56 (à partir de l'équation 8, page 49) où n_{air} est remplacé par l'indice de réfraction de l'eau (1,33) et en reprenant pour F_v la même valeur que celle obtenue en milieu sec, soit 0,53. Les indices optiques du ZnSe et du Ge sont respectivement de 2,4 et 4,0. Le tableau 1 résume les valeurs d_p et $3d_p$ pour une onde de nombre d'onde 1100 cm^{-1} pour des cristaux ZnSe et Ge, en considérant que la porosité du dépôt est indépendante de son épaisseur.

Cristal en RTA	Indice (n_1) du cristal	d_p (μm)	$3 d_p$ (μm)
ZnSe	2,4	2,17	6,50
Ge	4,0	0,61	1,84

Tableau 1 : Longueur de pénétration d'une onde évanescente (1100 cm^{-1}) dans un dépôt de colloïdes de corindon mis en contact avec une solution aqueuse avec un cristal en ZnSe et un en Ge. Indice de réfraction du dépôt hydraté = 1,56.

Le tableau 1 montre que dans le cas de nos dépôts standard (épaisseur $\approx 0,5 \mu\text{m}$) l'ensemble du dépôt sera sondé par l'onde évanescence. Les cristaux utilisés lors des expériences sont soit en ZnSe, soit en Ge. La comparaison des intégrales de l'équation 1 (équation 3) permet d'estimer la différence d'intensité du signal entre une expérience effectuée avec un cristal en ZnSe et un en Ge.

$$\int_0^{e_p} E(z) dz = \int_0^{e_p} E_0 \exp \left[\frac{-2 \times \pi}{\lambda_1} \times (\sin^2(\theta) - n_{21}^2)^{1/2} Z \right] dz = E_0 \times d_p \times \left(1 - e^{\frac{-e_p}{d_p}} \right)$$

Équation 3. Intégrale de l'équation 1. e_p = épaisseur d'un dépôt.

Cette équation a été intégrée sur une distance de $0,5 \mu\text{m}$ (épaisseur des dépôts de colloïdes utilisés dans cette étude), et pour une bande d'absorption à 1100 cm^{-1} , valeur typique du domaine étudié.

Pour une même intensité E_0 , le rapport d'absorbance entre des cristaux en ZnSe (A_{ZnSe}) et en Ge (A_{Ge}) est le suivant :

$$A_{\text{ZnSe}}/A_{\text{Ge}} = 1,31$$

Bien que cette différence soit sensible, les intensités mesurées avec les deux types de cristaux restent néanmoins du même ordre de grandeur. Ainsi, dans la suite de l'étude, lorsqu'entre des expériences réalisées à différents pH sur différents cristaux, les intensités des spectres diffèrent d'un (ou plusieurs) ordres de grandeur, ceci sera attribuable en grande partie au changement des paramètres expérimentaux (e.g. pH), plutôt qu'aux changements de cristaux.

1.3 Montage expérimental

Le schéma de principe du montage est illustré par la figure 3. Une couche de colloïdes est déposée sur un cristal RTA. Une pompe permet de faire circuler une solution sur la couche de colloïdes. Ainsi, les variations d'intensité des spectres d'absorption infrarouge renseignent sur les interactions solide/solution. La figure 4 présente une photo du montage utilisé.

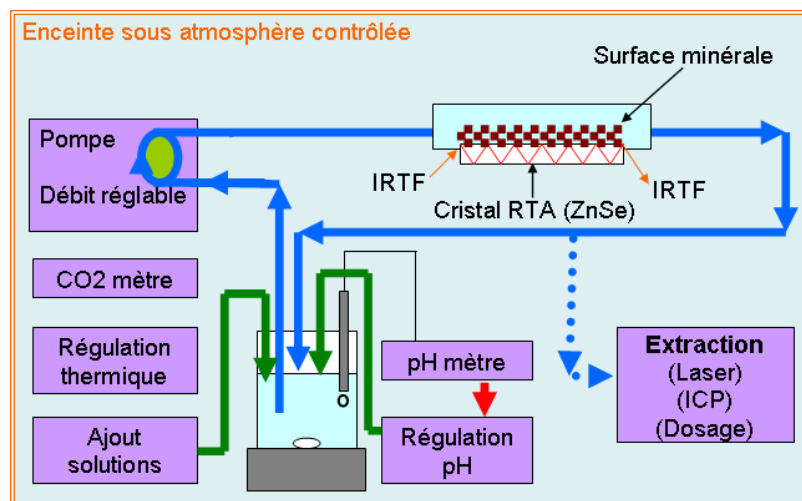


Figure 3: schéma complet du montage IRTF RTA final, avec ses contraintes techniques.

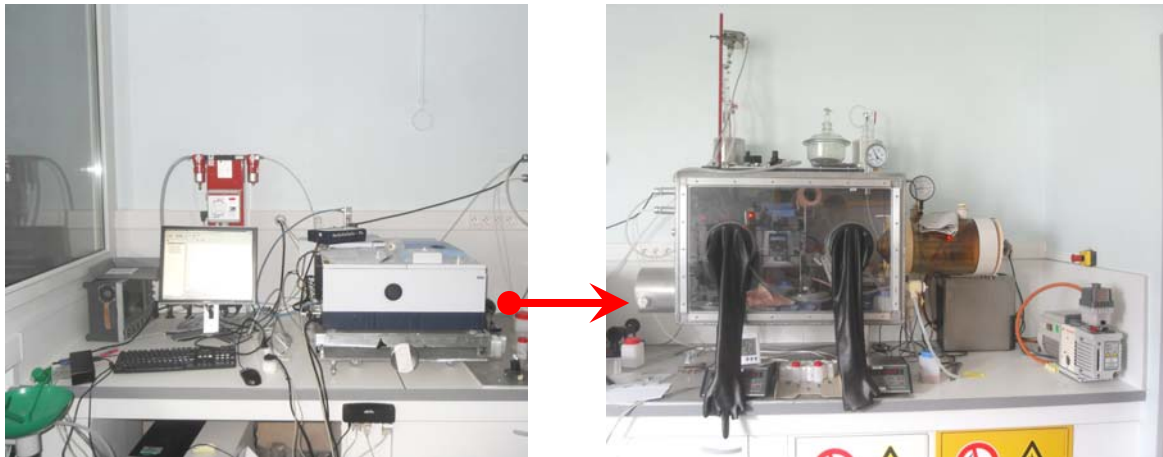


Figure 4 : photographies du montage réel. Le spectroscope IRTF RTA (gauche) vient s'encastrent dans l'enceinte sous atmosphère contrôlée (droite) afin d'aligner le faisceau IRTF du spectroscope avec le cristal RTA qui est dans l'enceinte.

Cette approche analytique apporte des informations nécessaires à la compréhension des phénomènes d'adsorption à l'interface colloïdes/solution, en permettant :

- 1 - le suivi des interactions minéral/solution *in situ* en temps réel par IRTF
- 2 - l'évolution de la composition de la solution.

Pour optimiser les expériences, il faut connaître aussi bien les caractéristiques de la solution que de la couche minérale, tout en contrôlant et régulant les paramètres expérimentaux : pH, température, composition de l'atmosphère et flux de circulation. Une pompe péristaltique met en circulation une solution contenue dans un réservoir intégrant un agitateur magnétique. La composition de la phase liquide peut être modifiée en ajoutant des espèces dans le réservoir. Les volumes initiaux et ajoutés sont connus. Une sonde pHmétrique ainsi qu'une sonde thermométrique sont placées dans le réservoir, ce qui permet de mesurer le pH et la température en continu. Le réservoir est lui-même placé dans un étui thermostaté, permettant de maintenir la température de la solution constante. Il est possible d'extraire de la solution du réservoir pour des analyses complémentaires. De plus, un système d'injection automatique de solutions (acides ou basiques) permet de maintenir le pH à une valeur constante. Les informations concernant la solution sont donc aisément accessibles en cours des études expérimentales. Une description plus détaillée du montage est donnée dans l'annexe I.

En revanche, il est plus ardu de caractériser avec précision la couche de colloïdes. Cette caractérisation est nécessaire afin de garantir la reproductibilité des analyses, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif. Le contrôle de l'épaisseur et la connaissance de l'indice de réfraction du dépôt en milieu aqueux sont des paramètres clefs.

2 La microscopie interférométrique CPM

Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec l'équipe du Docteur Paul Montgomery^{70 71} de l'Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes spécialisée dans le développement de la microscopie interférométrique. La microscopie à sonde à faible cohérence (Coherence Probe Microscopy - CPM) est habituellement utilisée pour effectuer des mesures de rugosité sur de grandes surfaces, avec une très grande profondeur de champ (des centaines de microns) et une résolution verticale comparable à celle d'un microscope à force atomique (nanométrique).

Cette technique a été utilisée afin de caractériser des couches inhomogènes composées de colloïdes pouvant atteindre une épaisseur de quelques microns. Les échantillons sont entièrement scannés et les images bidimensionnelles obtenues sont compilées en une matrice tridimensionnelle. Ceci a permis de caractériser la morphologie des couches de colloïdes utilisées en IRTF RTA et d'étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres. Les résultats obtenus ont été comparés en tenant compte de deux paramètres :

- le taux de couverture de la surface, traduisant la proportion de surface d'un cristal recouverte d'une couche de colloïdes
- l'épaisseur maximale de la couche de colloïdes, permettant de s'assurer que la couche est entièrement sondée par l'onde évanescente et de mettre en évidence la présence d'amas de colloïdes.

Les mesures effectuées ont été validées par d'autres techniques de mesure, à savoir la microscopie à force atomique (MFA) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les études menées sur la déposition de couches de colloïdes sur des cristaux RTA ont permis de mettre au point une procédure d'élaboration de couches de colloïdes, dite «méthode de dépôt standard», menant à l'obtention reproductible de couches de colloïdes, rendant possible la comparaison entre différentes expériences IRTF-RTA. La figure 5 donne une illustration des résultats obtenus en mesurant une couche inhomogène de colloïdes de corindon par microscopie interférométrique CPM.

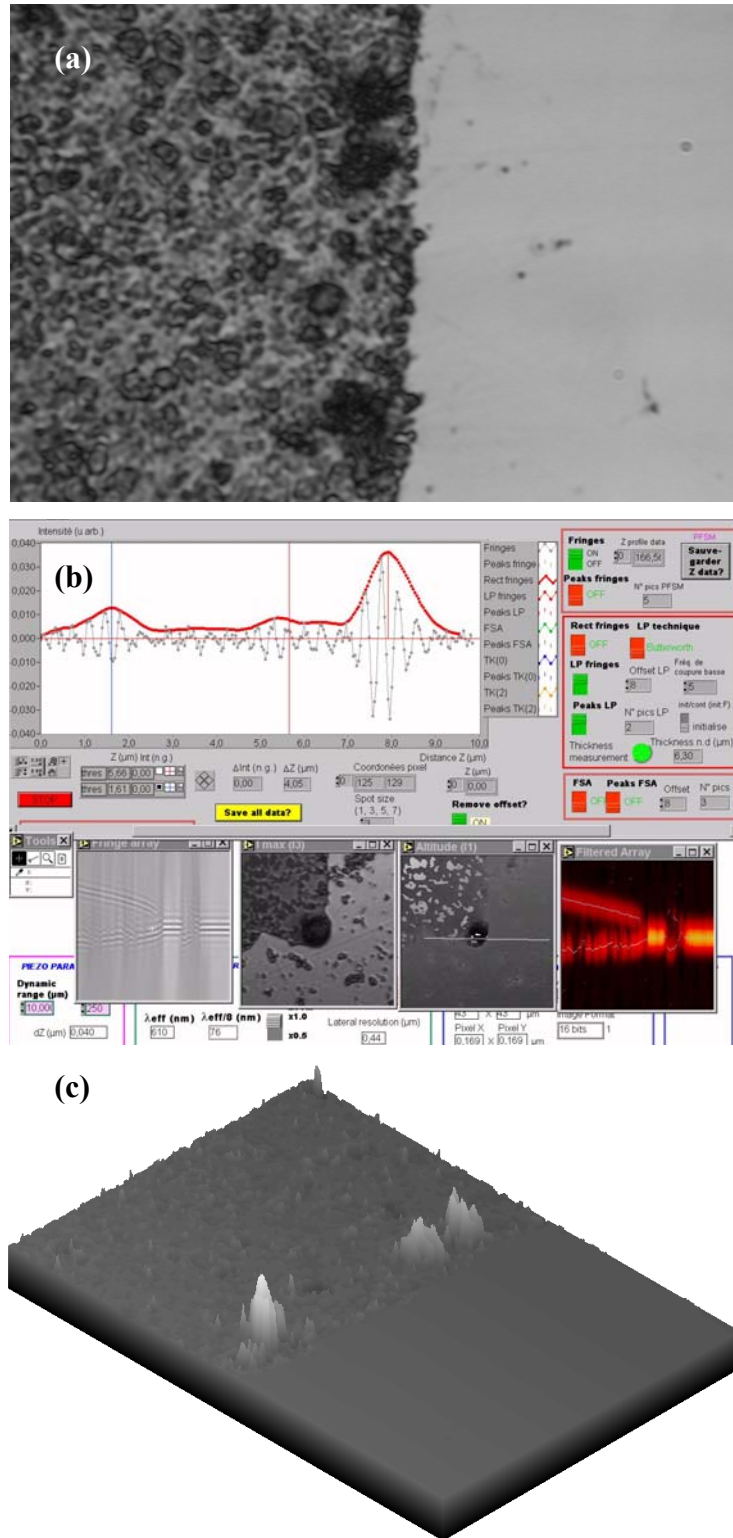


Figure 5 : les images mesurées par microscopie interférométrique CPM (a) sont analysées par le logiciel (b), qui en extrait des informations afin de reconstruire une image avec une information en z (c).

Le principe de la CPM est détaillé ci-dessous, de même que le système de mesure, son utilisation pour la caractérisation de couches inhomogènes et la validation, par MFA et MEB, des mesures obtenues par CPM pour des couches colloïdales inhomogènes. Finalement, la mise au point d'une procédure de dépôt standard de colloïdes d'alumine sur cristal RTA, et les caractéristiques du dépôt déterminées par CPM, sont présentées dans la partie 2.4.1.2.

2.1 Principe de la microscopie interférométrique « CPM »

Du fait de limitations physiques ou expérimentales, les méthodes classiques conviennent mal à la caractérisation des dépôts colloïdaux produits entre autres pour cette thèse, car elles sont destructives, ne donnent pas les informations critiques ou encore sont malaisées à mettre en œuvre. Par exemple, le stylet d'un palpeur classique touche la surface analysée avec une certaine force, ce qui est susceptible de déplacer les colloïdes, donc de donner des informations erronées. Les microscopies en champ proche nécessitent des temps d'acquisition de plusieurs dizaines de minutes par échantillon et sont mal adaptées à ce type de mesures. Le microscope à effet tunnel (Scanning Tunelling Microscopy – STM), basé sur le principe de l'effet tunnel^{72 73 74 75 76}, ne fonctionne qu'avec une surface conductrice. Ceci n'est pas le cas du microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy - AFM), qui mesure des interactions atome-atome (forces de Van der Waals)^{75 76 77 78}, mais qui atteint ses limites lorsque la dynamique verticale dépasse l'ordre du micron. Dernier exemple, le microscope électronique à balayage (MEB) qui, bien que possédant une excellente résolution latérale, ne donne pas d'informations suivant l'axe Z. De plus, chaque mesure nécessite de recouvrir l'échantillon d'une fine couche métallique, rendant ce dernier inutilisable. Ce sont ces restrictions qui ont conduit au développement d'une nouvelle voie d'analyse fiable, quantitative, et non destructive, pouvant être utilisée *in situ*, tout en permettant d'obtenir des données avec une formidable précision en Z : la microscopie à sonde à faible cohérence, que nous abrègerons CPM pour Coherence Probe Microscopy, optimisée pour les surfaces inhomogènes.

La CPM est l'une des deux familles de techniques de microscopie interférométrique (ou white light interference microscopy – WLIM), l'autre étant la microscopie à saut de phase (Phase Stepping Microscopy - PSM). La grande souplesse d'utilisation de la CPM ainsi que sa relative simplicité d'utilisation ont pour avantage non négligeable de permettre de mener des investigations à grande échelle. Les techniques de mesures interférométriques sont largement utilisées dans de nombreux domaines, allant de l'astronomie à l'industrie lourde en passant par la mécanique de précision⁷⁹. Entre autres, elles sont utilisées pour l'inspection *in situ* en vue de détecter des défauts de production ou de fonctionnement d'équipements (médecine, biologie, mécanique, etc.), dans l'industrie pour le contrôle et l'optimisation de composants optiques (miroirs, lentilles, etc.), mais aussi pour le développement de solutions optiques dans divers problèmes d'ingénierie (mécanique, biologie, médecine, etc.). Elles tiennent également une place majeure dans la recherche fondamentale, comme par exemple dans les détecteurs d'ondes gravitationnelles⁸⁰.

Le principe fondamental de l'interférométrie repose sur l'étude des interférences (constructives ou destructives) produites lors de la superposition cohérente de faisceaux de lumière sur une surface. Les franges d'interférences forment des réseaux périodiques, dont la période dépend de la longueur de l'onde électromagnétique interagissant avec la cible. Les fluctuations d'intensité contiennent l'information sur les paramètres caractéristiques du phénomène observé (variation de température, absorption d'énergie ou encore morphologie).

L'exploitation de ces informations se fait par des méthodes mathématiques connues depuis les débuts de la science moderne, mais la quantité d'informations à traiter est telle que seule une partie peut en être traitée manuellement. L'arrivée de l'informatique au début des années 1980 a permis de traiter toutes ces données en un temps record, tout en minimisant les erreurs humaines, ouvrant de vastes horizons⁸¹. En utilisant un système d'imagerie

numérique, les ordinateurs permettent une analyse systématique des franges d'interférence, ce qui permet notamment le développement de nouvelles techniques métrologiques en temps réel. Cette tendance est actuellement fortement accentuée par l'explosion des technologies informatiques hardware et software, spécialement concernant les traitements d'image et le stockage d'informations.

L'analyse par CPM consiste à examiner les franges d'interférences sur toute la profondeur d'un échantillon et de stocker une série d'images XY prises à des altitudes fixes puis de les regrouper afin d'obtenir une matrice XYZ. Le logiciel qui a été développé permet d'effectuer différents types de mesures. L'intensité lumineuse I mesurée dans un interféromètre à lumière blanche dépend de la position (X , Y et Z), et du faisceau de référence (intensité I_0) ; elle peut être approximée par l'équation 4, où R représente l'effet de la réflexion sur l'échantillon, et où Γ est la fonction de l'enveloppe de l'interférogramme (liée au profile spectral de la lumière blanche)⁶⁸.

$$I(x, y, z) = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(x, y, z) [1 + R \cdot \Gamma(\Delta L) \cos(\phi(x, y, z))]$$

Équation 4 : approximation de la valeur de l'intensité lumineuse mesurée par un interféromètre à lumière blanche.

L'idée principale de cette technique est d'utiliser la frange centrale, caractérisée par le contraste le plus élevé, comme un plan sonde. Ce plan permet de détecter le maximum d'intensité ou le minimum d'intensité pour chaque pixel, tout en déplaçant l'échantillon le long de l'axe optique à travers les franges d'interférence (figure 6). Une image complète de la structure tridimensionnelle de l'échantillon est créée par étapes.

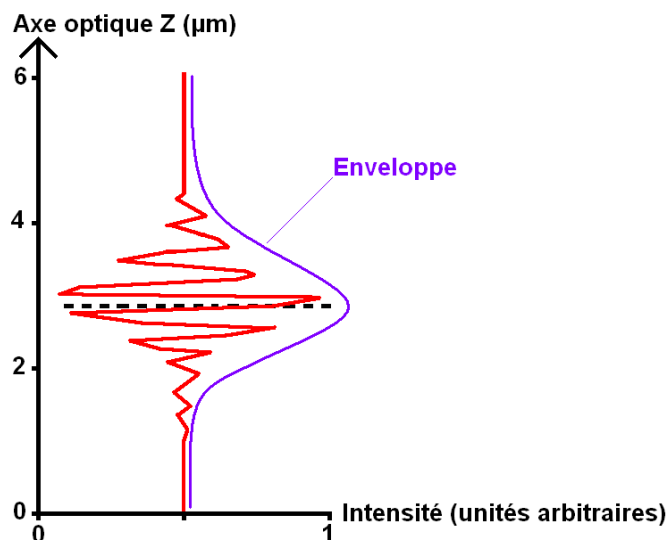


Figure 6 : signal de franges typique, obtenu par CPM, et dont l'enveloppe varie lors du passage sur une surface.

La technique du « Z-Scan » analyse le signal des franges le long de l'axe Z pour un pixel (ou une zone de pixels où l'intensité a été moyennée) donné dans les images stockées pour un même couple XY. Après avoir détecté les enveloppes des franges (traitement logiciel), le logiciel détermine la position de la surface (la littérature propose différentes méthodes d'analyse⁸²).

2.2 Mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de dépôts

En présence d'une couche transparente, ce qui peut être le cas avec les dépôts de colloïdes de corindon, plusieurs enveloppes sont visibles. Celles-ci sont dues aux changements de milieu optique, et sont fonctions de la transparence de la couche (figure 7).

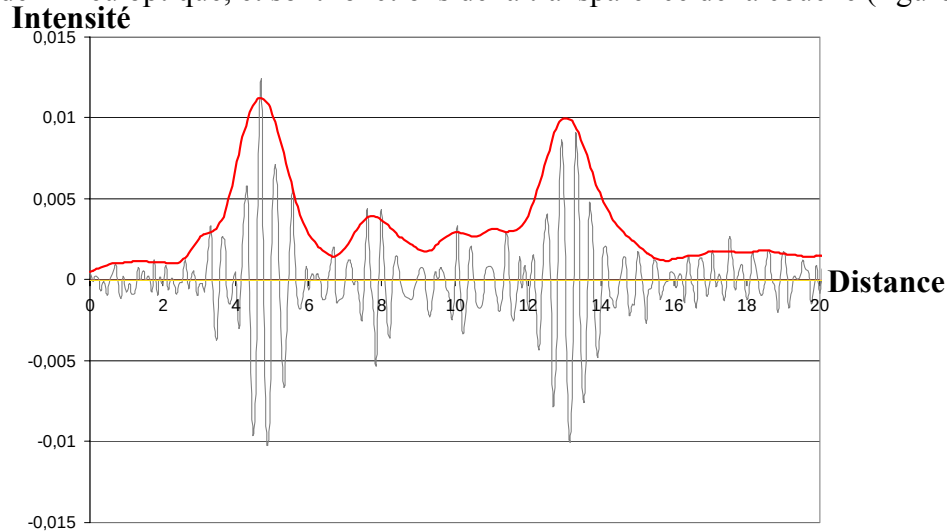


Figure 7 : enveloppes de franges obtenues en cas de réflexions multiples.

Les autres enveloppes peuvent aussi être dues à des réflexions secondaires générées par des structures sous-jacentes et/ou des cavités. De ce fait, le CPM est complémentaire des microscopies en champ proche qui, malgré leurs définitions latérales nanométriques, sondent uniquement la surface des objets. La comparaison de ces différentes enveloppes permet d'obtenir des mesures d'épaisseur locale et d'indice de réfraction. Ceci a été étendu au cas des couches inhomogènes. Il est également possible de produire une vue en coupe de la surface étudiée ; un outil de détection automatique de dioptre peut être mis en œuvre sur ce profil, ce qui permet de séparer les zones d'indice optique différent (i.e. les différents milieux, comme le montre la figure 8).

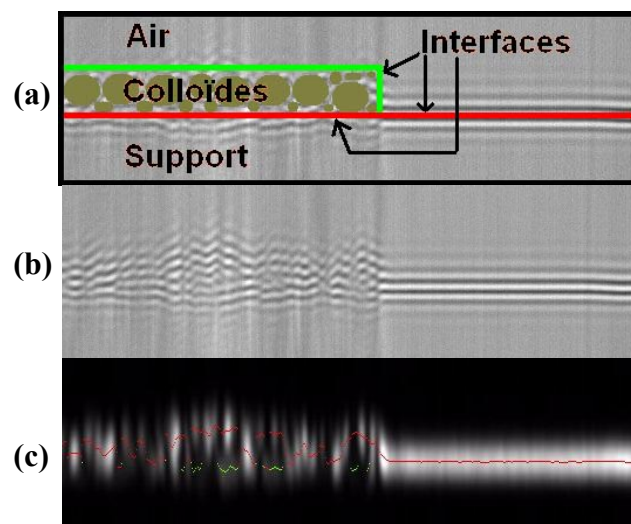


Figure 8 : vue CPM de profil d'une marche (a), avant (b) et après (c) traitement. La partie droite représente une surface nue (interface air/surface en rouge) ; à gauche, la surface est recouverte de colloïdes ; le traitement numérique (c) fait ressortir les interfaces colloïde/air (rouge) et colloïde/surface (vert).

Ainsi, en comparant l'enveloppe relative au support aux deux enveloppes relatives à une particule transparente déposée sur ce même support, il est possible de déterminer l'épaisseur du dépôt et son indice de réfraction. En effet, le chemin optique ΔZ est directement relié à l'épaisseur d et à l'indice n du dépôt par l'équation 5, illustrée par la figure 9.

$$n = \Delta Z / d$$

Équation 5 : équation permettant d'aboutir à l'indice optique à partir du chemin optique (ΔZ) et de la distance physique (d)

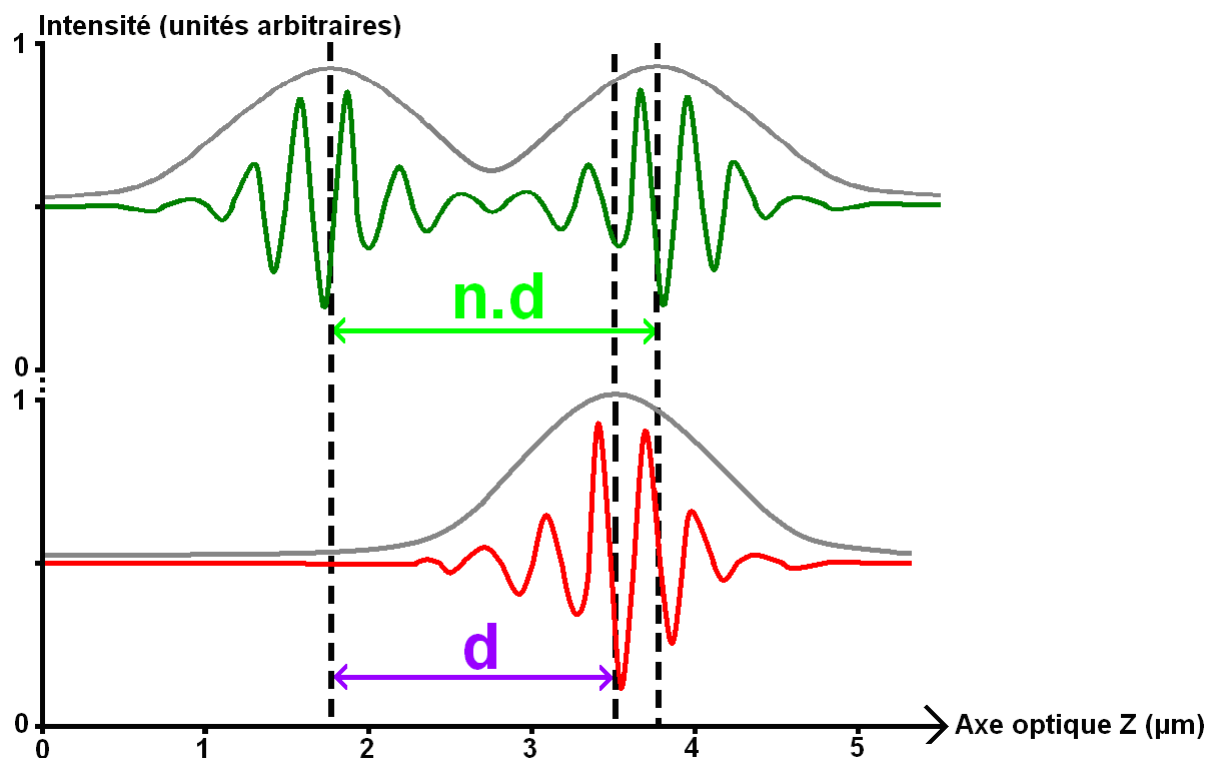


Figure 9 : comparaison entre des enveloppes obtenues avec la surface nue (rouge) et une particule transparente (vert).

2.3 Montage expérimental

Le système CPM développé à l'INESS est décrit dans la littérature^{83 84 85 86}. Le corps de l'appareil est composé d'un microscope à réflexion métallographique équipé d'un objectif interférométrique Linnik. L'objectif comporte une cellule CCD haute résolution. L'échantillon est placé sous l'objectif, sur un scanner piézo-électrique permettant des mouvements verticaux lui-même placé sur une table octroyant des mouvements latéraux. Le montage expérimental est schématisé dans la figure 10.

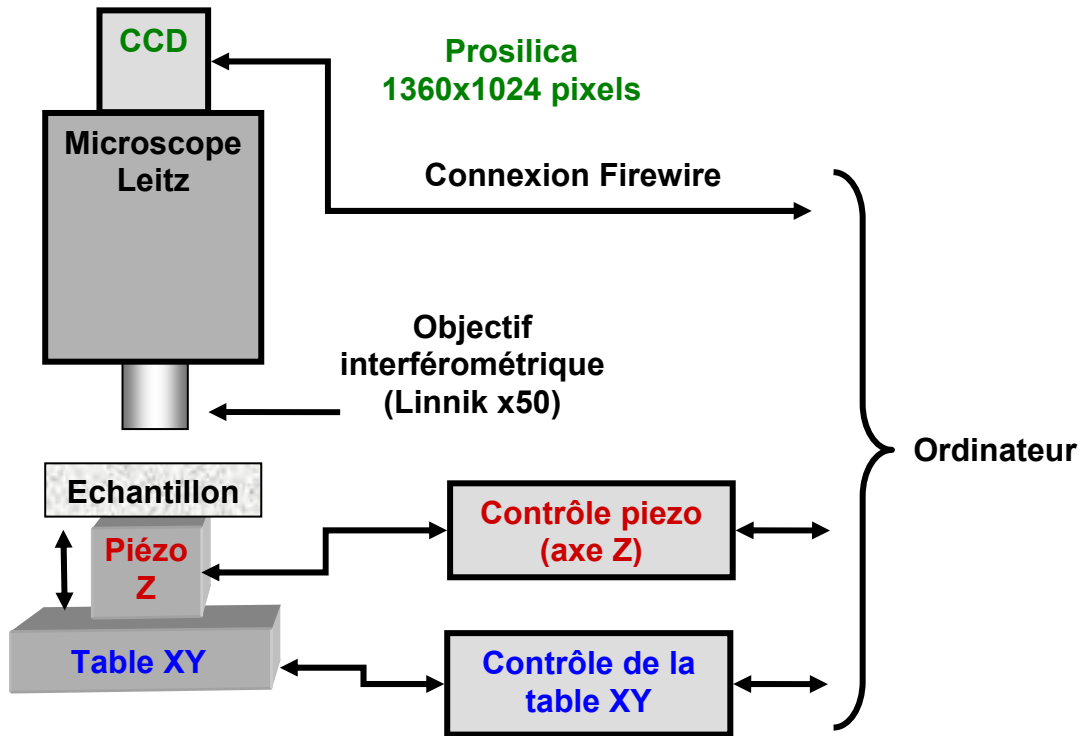


Figure 10 : représentation schématique du système expérimental CPM.

Le piézo utilisé, pouvant induire une variation en Z de 100 μm , intègre un détecteur de position permettant d'avoir une réponse linéaire avec une sensibilité de 1 nm. L'objectif est un Linnik X50 (ouverture de 0,85) éclairé par lumière blanche, avec une résolution latérale de 0,43 μm . Le tout est placé sur une table en marbre, elle-même placée sur amortisseurs, afin de limiter les perturbations dues aux vibrations ambiantes. Néanmoins, le bruit de mesure du système est de 10 nm. La couche inhomogène induit des artefacts dus aux effets de bord, mais ceux-ci vont se moyennner. L'incertitude totale de mesure dans le cadre des couches inhomogènes est de 15 nm. Le principe de la mesure par CPM est schématisé sur la figure 11.

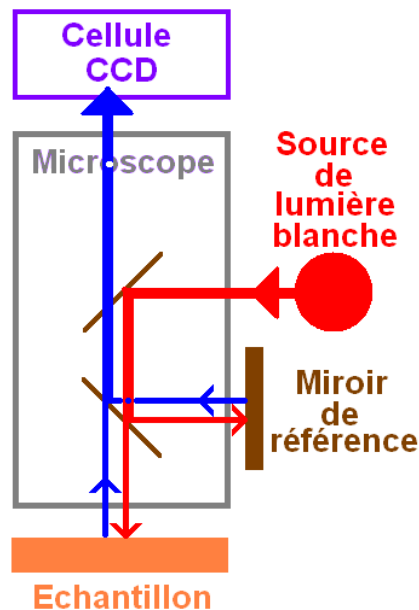


Figure 11 : système d'illumination de l'échantillon. Le chemin optique suivi par la lumière blanche pour illuminer l'échantillon et le miroir de référence est symbolisé en rouge. Le trajet de retour, où les faisceaux se recombinaient, est indiqué en bleu.

La cible est illuminée par une source de lumière blanche dont le trajet optique passe par le corps du microscope. La lumière blanche est focalisée sur l'échantillon. Avant d'atteindre celui-ci, un miroir semi transparent dévie une partie de la lumière vers un miroir qui sert de référence, tandis que l'autre partie continue vers l'échantillon où elle est réfléchi. Ces deux faisceaux lumineux vont se recombiner sur le trajet de retour avant d'atteindre la cellule CCD, ce qui va créer des interférences en fonction de leurs déphasages respectifs.

La cellule CCD, le piézo (Z) et la table (XY) sont interfacés avec un ordinateur. Celui-ci recueille les images de la caméra par l'intermédiaire d'un câble firewire et commande également les mouvements de la table, ce qui lui permet de placer les images dans l'espace avec une grande précision. Le logiciel utilisé pour contrôler le système et pour traiter les résultats a été développé à l'InESS par P. Montgomery et D. Montaner en utilisant le langage de programmation graphique « LabView » (National Instruments).

2.4 Caractérisation des dépôts de corindon sur les cristaux en RTA

2.4.1 Procédure de dépôt

L'objectif est d'élaborer une procédure de déposition de colloïdes de corindon sur cristal RTA (ici en ZnSe ou Germanium). Le résultat doit être reproductible et bien caractérisé, afin que les différentes expériences IRTF-RTA puissent être comparées entre elles. Les couches de colloïdes de corindon doivent être suffisamment minces afin d'éviter les problèmes de diffusion, et de plus être sondées en totalité par l'onde évanescence créée par le cristal RTA (i.e. l'épaisseur maximale du dépôt doit être inférieure à la valeur d_p - voir 1.1). Du fait de l'utilisation de cristaux RTA en ZnSe, le champ d'investigation est restreint à des dépôts élaborés à partir de suspensions colloïdales ayant un pH compris entre 4 et 8.

2.4.1.1 Mode opératoire

Les « coatings » (couches de colloïdes de corindon adhérent au cristal RTA) ont été réalisés en laissant une suspension colloïdale au contact du cristal. La procédure est divisée en trois étapes : la préparation de la suspension, la phase de contact suspension/cristal, et le rinçage du cristal (figure 12).

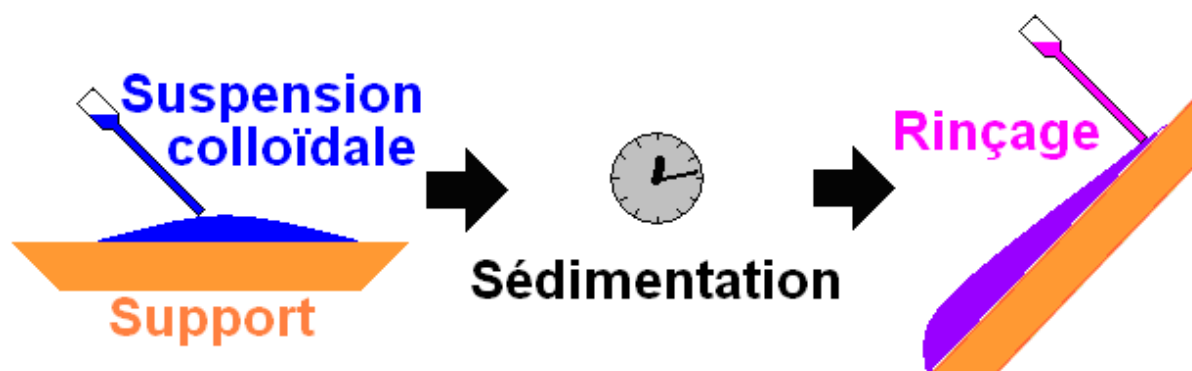


Figure 12 : schéma récapitulatif de la procédure de dépôt.

Différents paramètres ont été optimisés lors de ces étapes afin que la morphologie finale de la couche de colloïdes obtenue satisfasse aux spécifications requises pour être utilisées dans les expériences IRTF de cette thèse (voir annexe II). Afin de pouvoir faire varier la surface minérale disponible, deux types de colloïdes de corindon ont été utilisés, d'un diamètre de 80 nm⁸⁷ et de 350-490 nm⁸⁸, ayant une surface spécifique de respectivement 79m²/g⁸⁷ et 7-9m²/g⁸⁸.

La phase de préparation de la suspension colloïdale consiste à mettre des colloïdes minéraux au contact d'une solution électrolyte (ici, NaCl), puis à agiter l'échantillon. L'influence des paramètres des suspensions sur les dépôts finaux ont été étudiés : rapport colloïde/solution, pH de la solution et temps d'agitation de la suspension (annexe II). L'influence de la force ionique a également été étudiée (jusqu'à 0,1M en NaCl) mais, étonnamment, ce paramètre n'a pas d'influence mesurable sur la morphologie et l'épaisseur du dépôt final. Cependant, le comportement des colloïdes tant qu'ils sont en suspension répond bien aux prédictions de la théorie DLVO (annexe III), i.e. leur agrégation va croissante avec la force ionique et en se rapprochant du PZC. En suspension, le phénomène d'agrégation s'accroît de façon drastique en approchant de pH = 7 (figure 13).

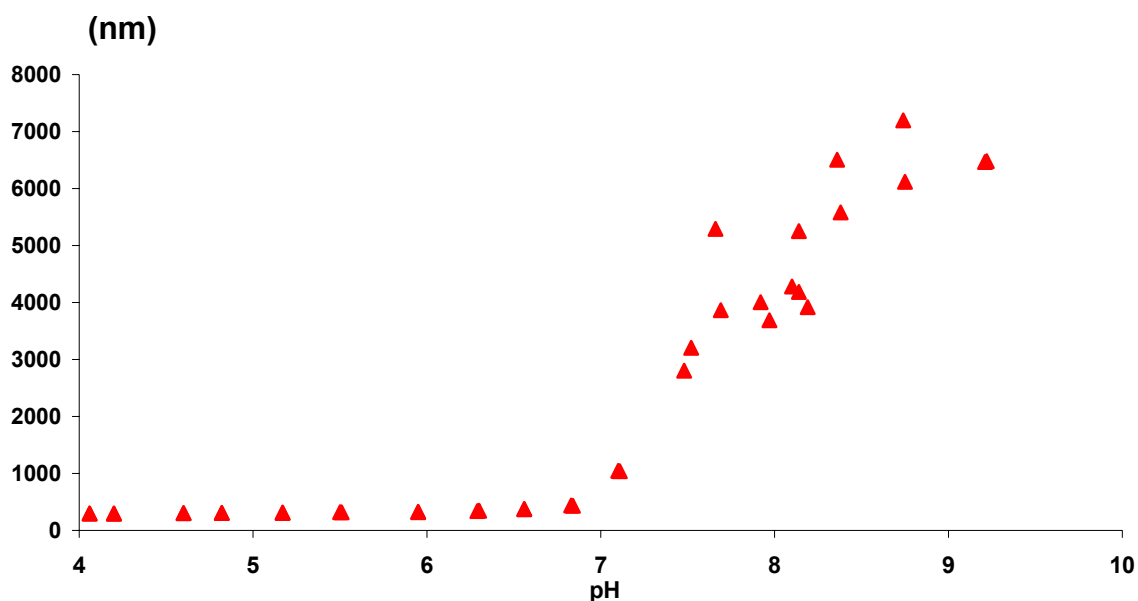


Figure 13 : évolution de la taille des particules dans une suspension de colloïdes de 350-490 nm en fonction du pH mesuré par zétamétrie.

La phase de contact consiste à déposer la suspension précédemment obtenue sur la face supérieure d'un cristal RTA propre et à laisser les colloïdes se déposer. Le temps de déposition a également été optimisé. Enfin, le rinçage a pour but d'éliminer l'excédent de matière présent sur le cristal. À cette fin, différents essais ont été réalisés, incluant le rinçage avec des solutions de volume et pH différents, le séchage complet du solide ou le passage du cristal aux ultra-sons (ce dernier point n'est pas détaillé plus avant mais la sonication enlève la quasi-totalité des colloïdes du cristal, ce qui tend à prouver que ceux-ci sont physisorbés).

2.4.1.2 Dépôt « standard »

Une procédure de dépôt dite « standard » a été élaborée afin de satisfaire aux conditions formulées au début de ce chapitre. Elle est identique pour les colloïdes de Corindon d'un diamètre de 80 nm et de 350-490 nm. Les deux types de couches de colloïdes obtenues présentent sensiblement la même morphologie. À noter qu'il n'est pas possible d'observer individuellement des objets d'une taille inférieure à la résolution latérale du CPM (350 nm). Ainsi, en observant les morphologies finales des dépôts élaborés avec ces deux types de colloïdes à une échelle inférieure (MEB), des différences apparaissent (voir 2.4.2).

La procédure « standard » mène à l'obtention d'un dépôt de colloïdes « standard », suivant le mode opératoire suivant :

- Préparation d'une suspension colloïdale de corindon (25 g de solide par litre de solution) dans un électrolyte NaCl 10^{-2} M à pH 6,2, agitée entre 3H30 et 4H00
- À la fin de l'agitation, la suspension est déposée sur un cristal propre et laissée à son contact pendant 17 heures, en quantité suffisamment importante pour éviter l'évaporation de la phase liquide durant le contact
- Finalement, l'excès de solution et de colloïdes est rincé (0,5 ml d'électrolyte par cm^2 de couche déposée sur le cristal).

Le choix de cette procédure résulte d'une étude menée sur l'influence des différents paramètres clés sur le résultat final obtenu : pH, force ionique, rapport solide/solution, temps d'agitation de la suspension, temps de contact suspension/cristal, rinçage. Cette étude est argumentée en annexe (annexe II). En résumé, les dépôts obtenus sont comparables entre eux, et d'une épaisseur moyenne de l'ordre du demi-micron. Le taux de couverture de la surface (proportion de surface du cristal recouverte d'une couche de colloïdes - voir 2.4.2) est de l'ordre de 45%. L'épaisseur maximale de la couche de colloïdes (traduisant l'absence de gros agrégats de colloïdes - voir 2.4.2) est inférieure au micron. Ainsi, le dépôt final présent sur le cristal correspond à une monocouche de particules d'un diamètre d'environ un demi-micron.

Les mesures physiques caractéristiques obtenues par CPM sur les couches de colloïdes sont regroupées dans le tableau 2.

Taille des colloïdes utilisés (en nm)	Épaisseur maximale (en μm)	Épaisseur moyenne (en μm)	Taux de couverture moyen (en %)	Indice optique du dépôt de colloïdes
350-490	0.80 +/- 0.20	0,5 +/- 0,2	45 +/- 5	1,36
80	0.75 +/- 0.25	0,5 +/- 0,2	45 +/- 5	1,30

Tableau 2: mesures CPM caractéristiques des dépôts standards de colloïdes de corindon de 80 nm et de 350-490 nm.

Les valeurs obtenues avec les deux tailles de colloïdes sont assez proches ; les épaisseurs maximales des dépôts sont à peine moindres pour les petits colloïdes (80 nm). Il existe une différence notable d'indice optique entre les deux types de dépôt ; en partant du principe que les couches sont composées d'oxydes d'alumine uniquement, ceci pourrait trahir le fait que l'un des dépôts est moins dense que l'autre.

Il a également été observé qu'ajouter des dépôts (en rinçant et séchant le dépôt entre chaque ajout) fait croître le taux de couverture moyen de la surface, sans entraîner d'augmentation dramatique de l'épaisseur maximale. Ceci est détaillé ci-dessous (2.4.2).

2.4.2 Suivi des paramètres du dépôt par CPM, validation par CPM et MEB

2.4.2.1 Les paramètres suivis

Afin d'étudier la reproductibilité et l'effet de paramètres sur l'aspect des dépôts de colloïdes finaux, il est nécessaire de pouvoir comparer les différents résultats entre eux. Ainsi, deux valeurs ont été définies : le « taux de couverture » et « l'épaisseur maximale ». Les informations concernant la topologie sont traduites en niveaux de gris ; les analyses effectuées sont donc basées sur des images numérisées et sauvegardées en niveaux de gris.

En prenant comme référence un niveau de gris correspondant à la surface d'un support, l'épaisseur maximale est l'endroit couvert présentant la plus grande différence de niveaux de gris par rapport à cette référence. Cette différence est trouvée de façon systématique à l'aide de marches (figure 14), effectuée suivant la procédure détaillée en annexe II. Néanmoins, la plupart des dépôts utilisés dans cette thèse laissent apparaître la surface sous jacente, la création de marche n'étant dans ce cas pas impérative.

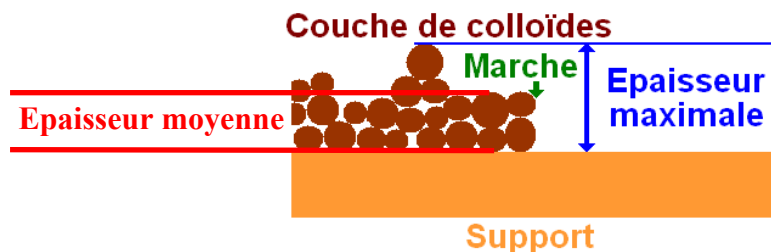


Figure 14: schéma de la morphologie de la surface au niveau d'une marche. L'épaisseur maximale correspond à la plus grande différence d'altitude mesurée entre le support nu et la surface de la couche de colloïdes.

Les altitudes maximales n'ont pas été attribuées automatiquement par voie informatique. Chaque image CPM a été étudiée manuellement afin de trouver l'épaisseur maximale. Les aberrations dues à la présence de particules transparentes n'ont donc pas eu d'influence sur les mesures d'épaisseur. La présence d'amas importants a pour effet d'augmenter la valeur de l'épaisseur maximale. En conséquence, une épaisseur maximale relativement faible sera un bon indicateur de la régularité d'une surface. De plus, dans le cadre des expériences IRTF RTA, le fait d'avoir une épaisseur maximale inférieure à la longueur de pénétration de l'onde évanescente permet de s'assurer que la couche de colloïde est sondée sur toute son épaisseur. L'épaisseur moyenne correspond à une hauteur représentative de la couche de colloïdes, aux endroits où le support n'est pas visible uniquement. Les outils informatiques n'étant pas encore opérationnels, il s'agit également d'une estimation obtenue à partir de profils (figure 15 et figure 16).

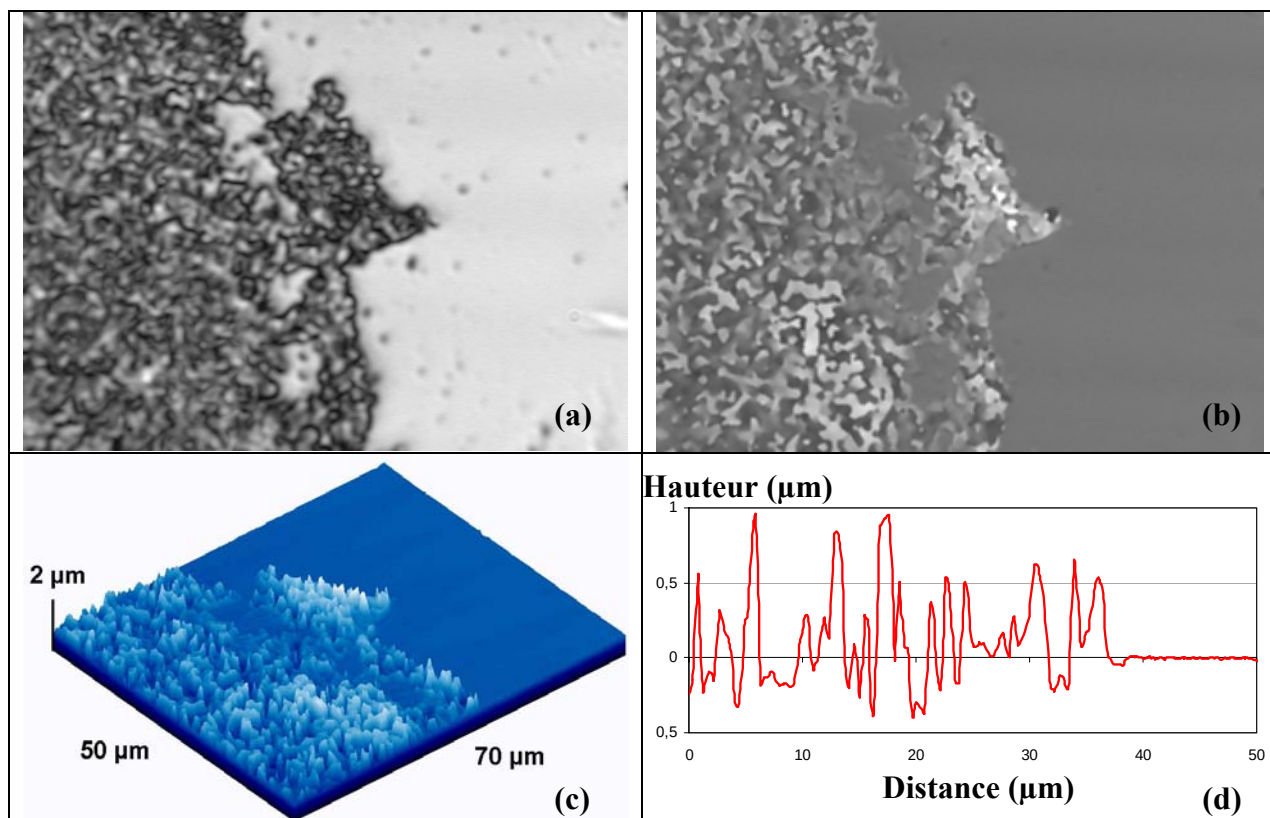


Figure 15 : dépôt de colloïdes de corindon de 350-490 nm présentant une marche. Vue par microscopie classique (a), image CPM avec Z codé en niveaux de gris (b), reconstruction spatiale (c) et profil (d).

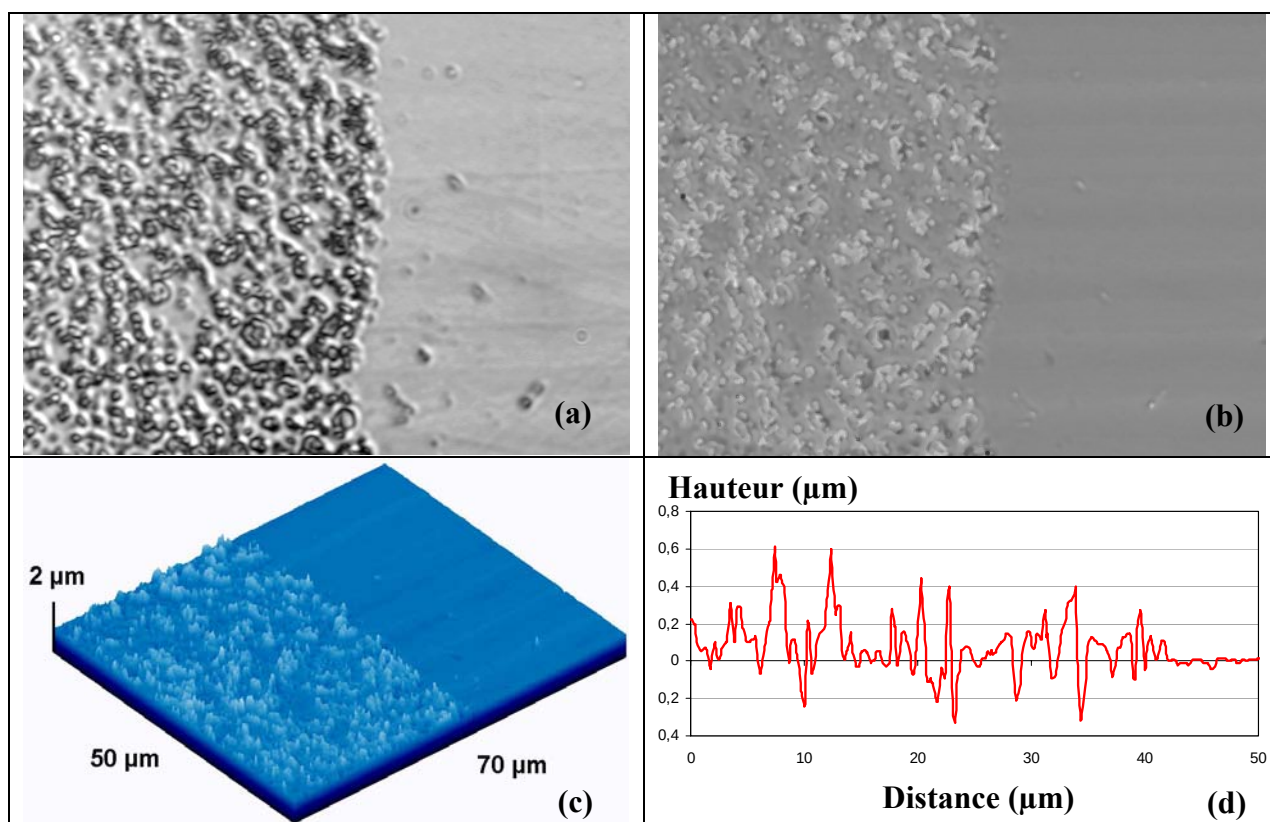


Figure 16 : dépôt de colloïdes de corindon de 80 nm présentant une marche. Vue par microscopie classique (a), image CPM avec Z codé en niveaux de gris (b), reconstruction spatiale (c) et profil (d).

Ainsi, l'épaisseur moyenne d'un dépôt « standard » de colloïdes de corindon d'un diamètre de 350-490 nm est estimée à 0,5 +/- 0,2 µm, mais cette épaisseur reste sensiblement identique avec des colloïdes de corindon d'un diamètre de 80 nm. En première approximation, ceci revient à dire qu'il s'est formé une monocouche de colloïdes d'un diamètre de l'ordre du demi-micron. Ces similitudes de prime abord surprenantes sont discutées plus avant en s'appuyant sur des images obtenues par MEB (voir 2.4.2.3, page 47).

Le taux de couverture traduit la quantité de surface de cristal qui est recouverte par des colloïdes. Le calcul utilisé pour arriver à ce résultat est donné par l'équation 6.

$$\text{Taux de couverture (en \%)} = \frac{\text{Nombre de pixels ne correspondant pas à la surface nue}}{\text{Nombre de pixels total de l'image}}$$

Équation 6 : calcul du taux de couverture d'une surface (exprimé en pourcents)

Le fait de retirer les niveaux de gris correspondant à la surface nue permet de tenir compte des particules transparentes, dont l'altitude apparaît inférieure à la surface nue du cristal. En effet, celles-ci n'auraient pas été prises en compte dans le taux de couverture en basant le calcul de celui-ci non pas sur le « nombre de pixels ne correspondant pas à la surface nue » mais sur le « nombre de pixel dont le niveau de gris est inférieur à une valeur seuil ».

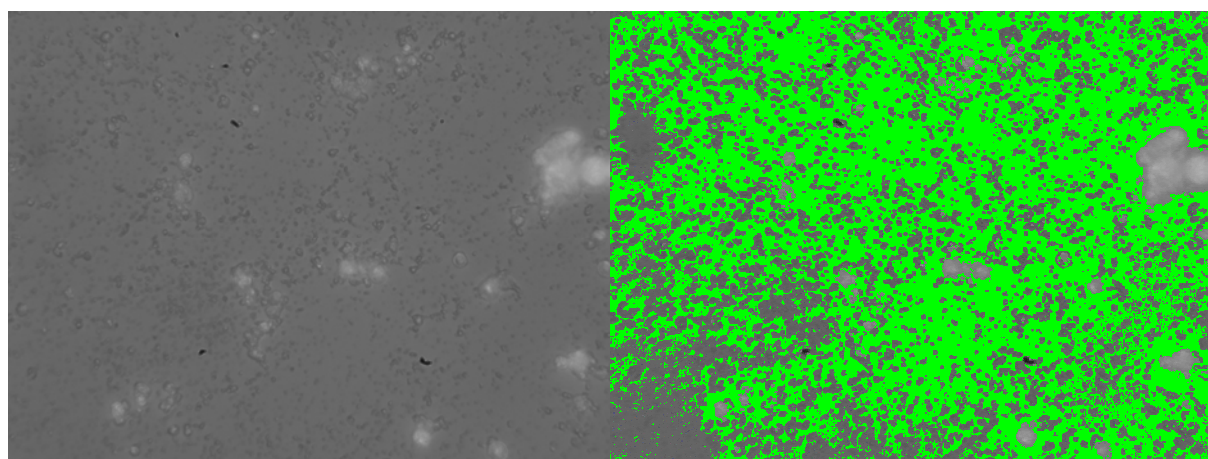


Figure 17: vue CPM d'un cristal RTA en ZnSe (surface plane) sur lequel est déposé une couche de colloïdes de corindon de 80 nm de diamètre (taux de couverture : 22,6%). L'image de gauche correspond à l'image originale. L'image de droite correspond à l'image de gauche à laquelle ont été retirés les niveaux de gris attribués à la surface nue du cristal (en vert sur l'image).

La figure 17 illustre graphiquement le taux de couverture d'une surface plane recouverte par des particules laissant apparaître celle-ci. Les niveaux de gris correspondant à la surface sont affichés en vert. Les particules plus claires que la surface nue restent nettement visibles une fois celle-ci retirée ; i.e. elles sont prises en compte dans le calcul du taux de couverture. À noter que les dépôts « standards » ne présentent pas de gros agrégats.

2.4.2.2 Évolution des paramètres en effectuant des dépôts « standards » successifs

Une fois défini la procédure de dépôt « standard », des essais ont été menés en effectuant plusieurs dépôts standards successifs. La première constatation est qu'au cours de ces additions, il ne se forme pas de gros agrégats. L'augmentation de l'épaisseur maximale mesurée au fur et à mesure que des dépôts « standards » sont ajoutés est faible (figure 18).

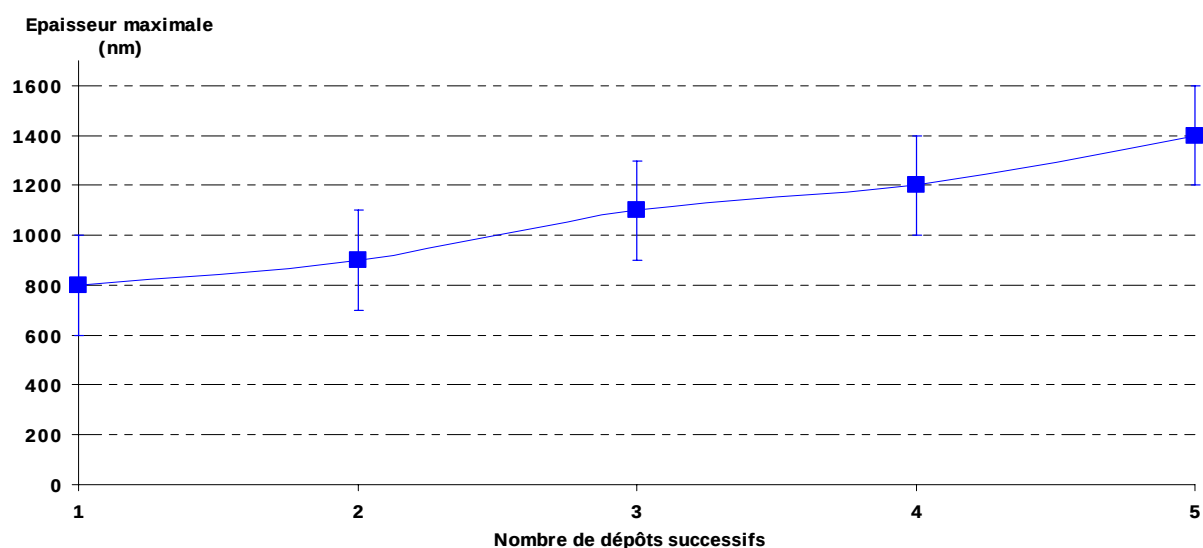


Figure 18 : évolution de l'épaisseur maximale d'une couche en fonction du nombre de dépôts standards successifs de colloïdes de corindon.

En revanche, le taux de couverture de la surface augmente sensiblement (figure 19) en effectuant un ou deux dépôt supplémentaires ; cette augmentation devient moins nette pour les dépôts suivants.

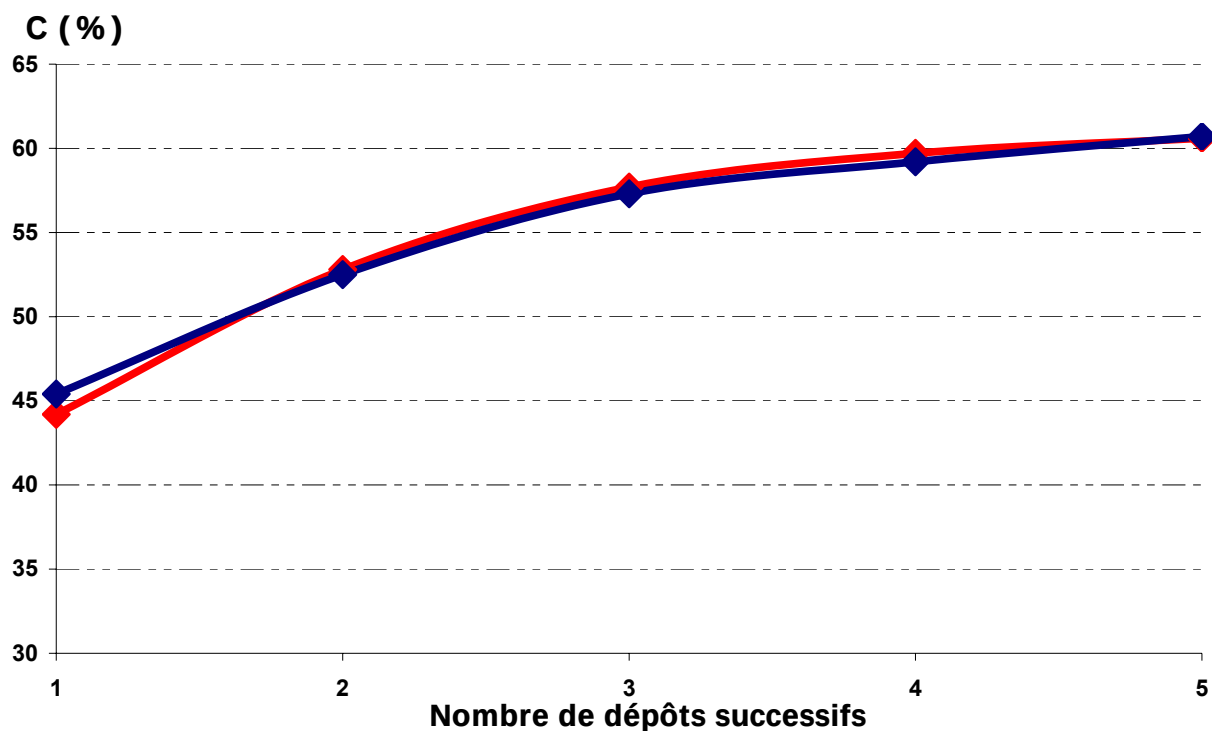


Figure 19 : évolution du taux de couverture (C, en %) de la surface en fonction du nombre de dépôts standards de corindon effectués, avec de colloïdes de 80 nm (rouge) et de 350-490 nm (bleu).

Donc d'une part, additionner les dépôts augmente le taux de couverture, et d'autre part n'entraîne pas de croissance drastique de l'épaisseur maximale. Ceci est compatible avec les observations de Hoek et Agarwal (2006)⁹¹. En effet, les colloïdes interagissent avec les

surfaces planes (i.e. les zones non couvertes) et encore plus fortement avec les anfractuosités (i.e. les espaces vides entre les colloïdes restants de la couche précédemment déposée)⁸⁹. En revanche, leur force d'interaction sera plus faible en présence d'aspérités, autrement dit là où des colloïdes sont déjà liés à la surface⁹⁰. Ceci est compatible avec les observations effectuées avec des colloïdes d'or par Zhou *et al.* (2009)²³⁷.

2.4.2.3 Comparaison avec AFM et MEB

Afin de valider les informations obtenues par CPM, et de montrer la viabilité de cette technique de mesure sur le domaine étudié, des mesures ont également été effectuées par microscopie à force atomique (MFA) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Le principe de la MFA repose sur le contact entre une pointe et une surface. En mesurant les différences d'élévation de la pointe, on trace une carte de la morphologie de la surface. L'extrémité de la pointe peut être de taille atomique. Ainsi, la résolution latérale de cet appareil peut être subnanométrique. La MFA a donc une résolution latérale nettement supérieure à celle du CPM. Cependant, dans le type d'applications envisagées, la résolution latérale n'est pas d'une importance capitale. Les informations recherchées concernent les mesures en altitude. Or, les résolutions le long de l'axe Z du MFA et du CPM sont comparables.

Pour des raisons expérimentales, il est très difficile de mesurer la même portion des échantillons avec la MFA et la CPM. Aussi, les mesures d'épaisseur ont été effectuées sur les mêmes échantillons, en se plaçant près de marches, mais sans certitude d'être faites au même emplacement. Néanmoins, les épaisseurs mesurées sur les profils obtenus par MFA (figure 20) sont typiquement de l'ordre de grandeur de celles mesurées par CPM.

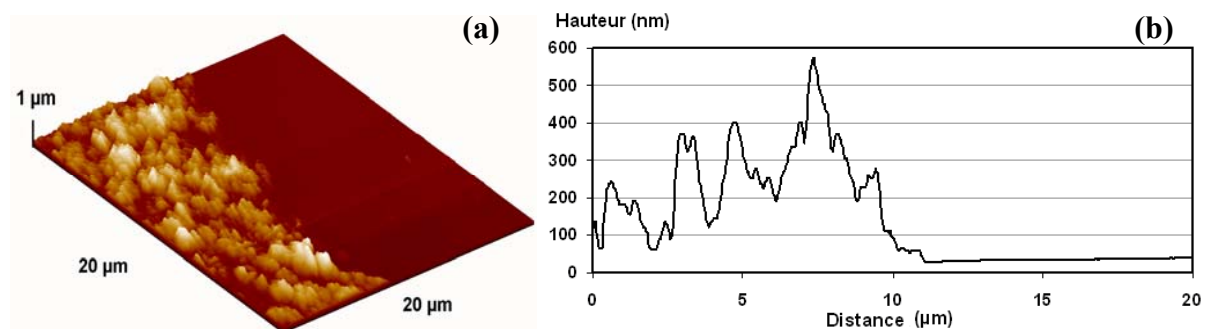


Figure 20 : image MFA d'un dépôt (avec marche) de colloïdes de corindon de 350-490 nm (a), et profil correspondant (b). Image obtenue avec un MFA SMENA SCF050 en mode contact intermittent (« tapping »).

Les mesures par MFA confirment les mesures CPM. L'utilisation de la CPM demande néanmoins moins de précautions et de préparations que celle de la MFA. De plus, les mesures CPM sont obtenues beaucoup plus rapidement, ce qui permet de mener des investigations systématiques.

La MEB mesure le signal émis par un échantillon en réponse à un bombardement par des électrons. L'échantillon est recouvert de métal, ce qui le rend visible à la MEB mais a pour conséquences de rendre l'échantillon inutilisable pour des expériences. Les mesures, effectuées sous vide, nécessitent donc la mise en œuvre précautions et préparations particulières. La MEB permet d'obtenir des images en très haute définitions, mais sans

informations selon l'axe Z. Les images MEB acquises ont confirmé que la surface du support est visible entre les colloïdes (figure 21, figure 22).

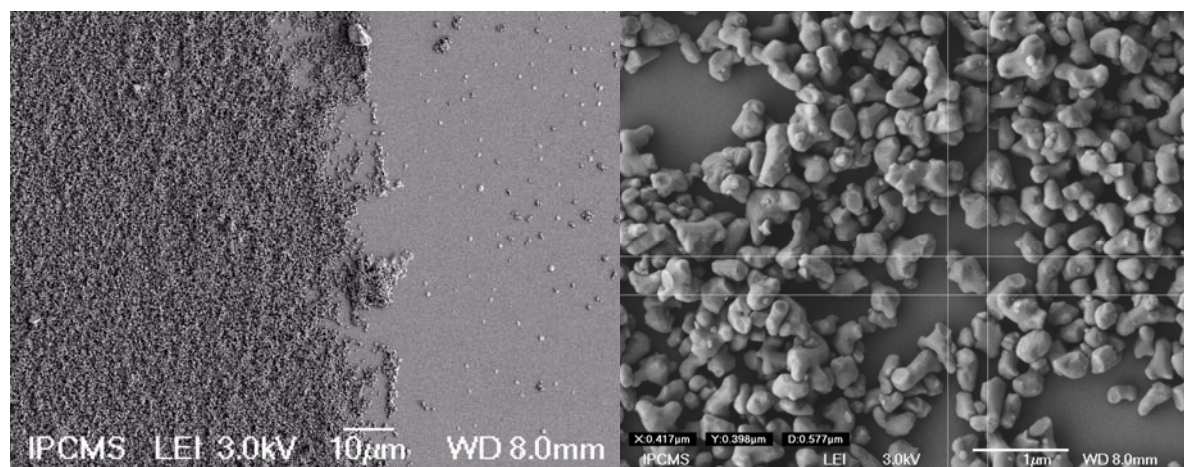


Figure 21 : image MEB d'un dépôt (avec marche) de colloïdes de corindon (350-490 nm) a différents grossissements : X 1000 (a) et X 20000 (b).

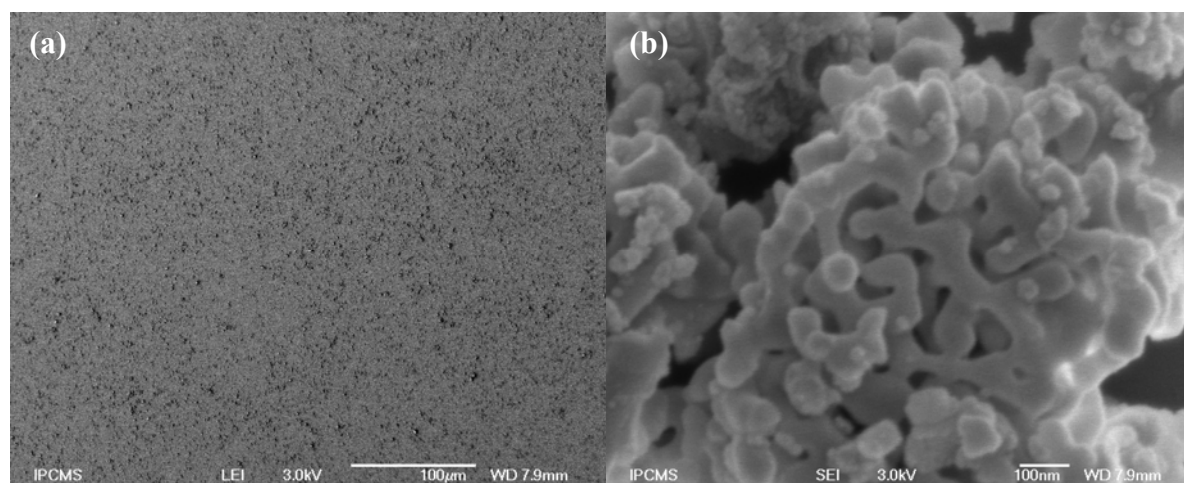


Figure 22 : image MEB d'un dépôt de colloïdes de corindon (80 nm) a différents grossissements : X 250 (a) et X 100000 (b).

Ces mesures démontrent également que, avec les deux types de colloïdes, les couches sont constituées de particules dont la taille est de l'ordre de grandeur du demi-micron. Dans le cas des colloïdes de 350-490 nm, le dépôt final est effectivement constitué d'une couche de colloïdes de 350-490 nm (figure 21 (b)). Néanmoins, avec des colloïdes de 80 nm (figure 22 (b)), les particules présentes sur le dépôt final sont poreuses ; en fait, il s'agit d'agrégats de colloïdes de 80 nm. Ce phénomène d'agrégation interparticulaire, beaucoup plus important avec les colloïdes de 80 nm qu'avec ceux de 350-490 nm, est sans doute dû, en plus des paramètres classiques (e.g. taille des particules), au fait que les premiers possèdent une surface spécifique dix fois plus grande que les seconds, ce qui augmente les forces d'interaction⁹¹. Il a déjà été observé que des colloïdes commerciaux d' α -alumine de 300 nm de diamètre, synthétisés par hydrolyse, calcinés et broyés, étaient en fait constitués de plusieurs colloïdes de corindon de 80 nm de diamètre²⁴². Ceci semble expliquer, d'une part, que les dépôts obtenus à partir des deux tailles de colloïdes soient si semblables, et d'autre part que l'indice optique mesuré est plus faible dans le cas des colloïdes de 80 nm (les agrégats contiennent moins de corindon, ce qui en diminue l'indice optique moyen).

Malgré le manque d'information concernant l'altitude, il est possible de se livrer à une estimation de la hauteur de la couche de colloïde. Les particules présentes dans la couche de colloïde finale sont des sphéroïdes, d'un diamètre de l'ordre du demi-micron. Les images MEB montrent que ces particules forment majoritairement une monocouche sur la surface. Il ne paraît donc pas aberrant que l'épaisseur finale de la couche de colloïde soit de l'ordre de grandeur d'une à deux tailles de particule. Ceci mène à des épaisseurs tout à fait comparables à celles mesurées par MFA et CPM.

En conclusion, malgré une résolution latérale de 0,45 μm , la CPM est tout à fait adaptée à la caractérisation de la morphologie de dépôts de colloïdes. La précision des mesures obtenues selon l'axe Z a été confortée par MFA et MEB. De plus, les variations d'indice optique mettent en lumière une différence de porosité des couches, ce qui a été confirmé par MEB.

2.4.3 Estimation de la quantité de Corindon déposée et conséquence pour l'analyse IRTF-RTA

La quantité de Corindon présente lors des expériences peut être estimée moyennant des hypothèses acceptables. Ceci permet notamment d'avoir une estimation du rapport solide/solution, afin de situer les résultats obtenus lors des expériences IRTF-RTA et des expériences d'adsorption en réacteur fermé.

L'équation 7 donne la masse d'alumine déposée sur la surface du cristal RTA.

$m = S_{\text{cristal}} \cdot Z_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot C_{\%} \cdot \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot F_v$
--

Équation 7

Où S_{cristal} représente la surface du cristal IRTF-RTA (7 cm^2 pour les cristaux en ZnSe ainsi que pour ceux en Ge), $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ la densité de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (égale à 3,97 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁹²), $Z_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ l'épaisseur du dépôt, $C_{\%}$ le taux de recouvrement du cristal par le dépôt et F_v la fraction volumique en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ du dépôt.

F_v est calculée à partir de l'indice de réfraction du dépôt (n), mesuré par la CPM en milieu sec, et de l'équation 8.

$n = n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot F_v + n_{\text{air}} (1 - F_v)$
--

Équation 8

Cette relation traduit le fait que les dépôts effectués sont poreux. Pour une valeur de n mesurée à 1,36, et connaissant les indices de réfraction de l'air ($n_{\text{air}} = 1,000$) et de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,765$ ⁹²), la valeur de F_v et de 0,53.

Sachant que pour un dépôt standard $Z_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ est de l'ordre de 0,5 $\mu\text{m} \pm 0,2$, et que le taux de recouvrement est de 0,6, la masse en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ déposée sur la surface du cristal est de $0,44 \pm 0,18$ mg. En considérant la dimension de la cellule de mesure RTA (6 cm x 1 cm x 0,5 cm = 3 cm^3), il est possible d'estimer un rapport solide/solution de l'ordre de 0,15 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3 *Discussion et conclusion*

L'utilisation de la spectroscopie IRTF en réflexion totale atténuée permet d'obtenir des informations à l'échelle moléculaire de l'interface colloïdes/solution. La mise au point d'un montage sous atmosphère contrôlée, avec un contrôle efficace des paramètres physiques (e.g. température) a permis d'effectuer des expériences dans des conditions identiques. Mais, afin de pouvoir comparer les expériences entre elles, eu égard l'approche choisie (déposer des colloïdes sur le cristal RTA), il est également nécessaire de caractériser la couche de colloïdes présente sur le cristal RTA.

Cette constatation a mené d'une part à l'utilisation d'un microscope interférométrique CPM (« CPM ») pour la caractérisation spécifique des colloïdes submicrométrique, d'autre part à la mise au point de procédures reproductibles d'élaboration de couches de colloïdes, ces deux aspects étant liés. En effet, les succès rencontrés avec le CPM ont permis d'investiguer de nombreux paramètres, permettant de maîtriser la technique de dépôt de ces derniers. Le CPM s'est montré opérationnel avec des colloïdes non seulement de tailles, mais aussi de propriétés optiques, différentes. Un nouveau CPM en milieu liquide *in situ* est actuellement en cours d'assemblage, qui devrait permettre d'observer les dépôts de colloïdes sur le cristal RTA durant les expériences et en temps réel.

La procédure de dépôt mise au point, dite « standard », est utilisée au cours de cette thèse afin de pouvoir comparer les expériences IRTF entre elles. Les expériences menées à pH 3,3 ont été effectuées avec un cristal RTA en Germanium tandis que celles à pH plus élevées ont été faites avec des cristaux en ZnSe. Bien que les intensités transmises par ces deux types de cristaux ne soient pas exactement identiques, elles sont strictement du même ordre de grandeur. Aussi, lorsque les variations d'intensité mesurées à pH 3,3 sur un même type de couche de colloïdes diffèrent d'un ordre de grandeur (au moins) de celles mesurées aux pH plus élevées, ceci est tout à fait significatif.

Afin d'alléger le texte, le travail décrit dans ce chapitre a été partiellement mis en annexe. L'annexe I décrit le montage IRTF RTA, l'annexe II décrit l'étude menée sur les dépôts de colloïdes.

Chapitre 2.

Étude de la réactivité de surface du Corindon

L'étude de la spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon / solution nécessite de connaître les propriétés et caractéristiques de l'interface (e.g. types de groupement hydroxyle, point isoélectrique, charges de surface). Il faut aussi suivre en fonction du temps la réorganisation des structures interfaciales, qui est due à l'hydratation de la surface de l'oxyde et / ou à la précipitation d'oxyhydroxydes d'aluminium à partir de Al mis en solution par dissolution de l'alumine.

La première partie de ce chapitre décrit le corindon utilisé dans cette thèse et ses propriétés. Puis la structure de la surface du corindon est décrite ; son potentiel de surface est ensuite mesuré. La dernière partie de ce chapitre traite de l'évolution de l'interface corindon/solution (0,01M NaCl) est étudiée par IRTF-RTA à pH acide et neutre. Enfin, les résultats obtenus sont discutés dans la conclusion de ce chapitre.

1 Corindon utilisé dans l'étude

Dans cette thèse, des colloïdes de corindon Alpha Aesar de 350-490 nm de diamètre (surface spécifique de 7 à 9 m²/g ⁸⁸) ont été utilisés. Les caractéristiques exactes sont les suivantes : poudre d'oxyde d'aluminium APS, numéro CAS 1344-28-1, phase α (>99,95%), surface spécifique comprise entre 7 et 9 m²/g. La phase colloïdale est fabriquée par Alpha Aesar sous la référence 42573, MDL : MFCD00003424, numéro de lot G16P15. Ces colloïdes de corindon de 350-490 nm de diamètre sont ceux utilisés dans toutes les études au cours de la thèse, c'est-à-dire lors des expériences en réacteur fermé (i.e. isothermes d'adsorption, zétamétrie) et IRTF.

Lors des études d'élaboration de couches de colloïdes (chapitre 1), il a également été fait usage de colloïdes de corindon Alpha Aesar de 80 nm de diamètre (surface spécifique : 74 m²/g ⁸⁷). En voici les références : poudre d'oxyde d'aluminium APS, numéro CAS 1344-28-1, phase α (>99%), surface spécifique de 74 m²/g. Fabriqués par Alpha Aesar sous la référence 44652, MDL : MFCD00003424, numéro de lot G14Q04.

Des mesures effectuées par microscopie à force atomique (MFA), microscopie électronique à balayage (MEB) et zétamétrie ont confirmé le diamètre des différents types de colloïdes utilisés. Un exemple de mesure MEB effectuée sur des colloïdes de corindon donnés à 350-490 nm de diamètre est donné par la figure 23.

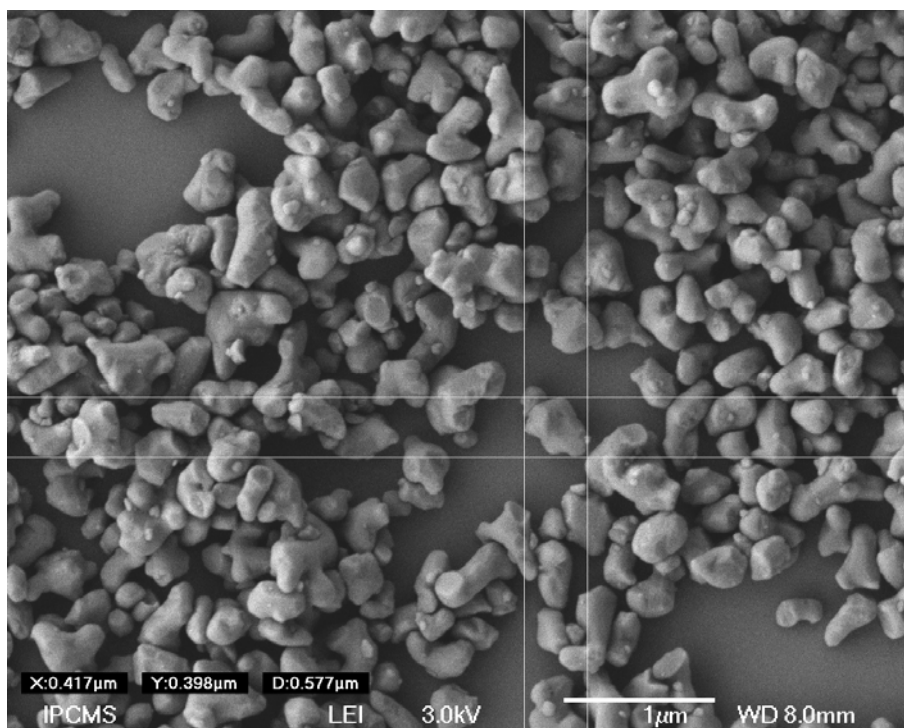


Figure 23: image MEB de colloïdes de corindon du lot « 350-490 nm » (grossissement : 20 000 X).

Le tableau 3 regroupe les principales propriétés physiques du corindon.

Dénominations courantes	Corindon, Alumine- α , α - Al_2O_3
Formule chimique	Al_2O_3
Masse molaire	101,96 g/mol
Densité	3,97
Point de fusion	2045°C
Point d'ébullition	2980°C
Indice optique	1,765

Tableau 3: tableau regroupant des propriétés du Corindon^{87 88 92}.

Le corindon utilisé se présente sous la forme d'une poudre blanche, conditionnée dans des flacons en polyéthylène

Ces colloïdes de corindon étant des acteurs principaux dans les phénomènes mis en jeu, leurs propriétés (i.e. leur réactivité de surface) vont gouverner les processus physiques et chimiques des systèmes étudiés.

2 Le corindon

Les oxydes métalliques en suspension aqueuse peuvent acquérir des charges de surface en adsorbant ou désorbant des ions à leur surface (Annexe III). La physisorption et la chimisorption de molécules d'eau sur le corindon sont énergétiquement favorables ⁹³. En particulier, l'hydroxylation du plan dipolaire terminé par de l'oxygène ⁹³.

La terminaison des surfaces de corindon peut être déterminée de plusieurs manières, e.g. expérimentalement, par REM (« reflection electron microscopy ») ⁹⁴, ou bien encore par calcul ⁹³. De nombreuses études ont été effectuées sur le plan basal $\{0001\}$ ^{95 96 97 98 99 100 101}. Outre ce plan, les principales faces observées dans les morphologies expérimentales sont les surfaces $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{22\bar{4}3\}$ ¹⁰².

2.1 Cristallographie

La structure du corindon utilisé a été analysée par diffraction des rayons X. Cette étude a confirmé que le corindon utilisé est bien cristallisé (figure 24). Aucune autre phase n'est détectée par cette technique.

Le corindon possède une structure trigonale, et appartient au groupe spatial $R\bar{3}c$ ⁹³.

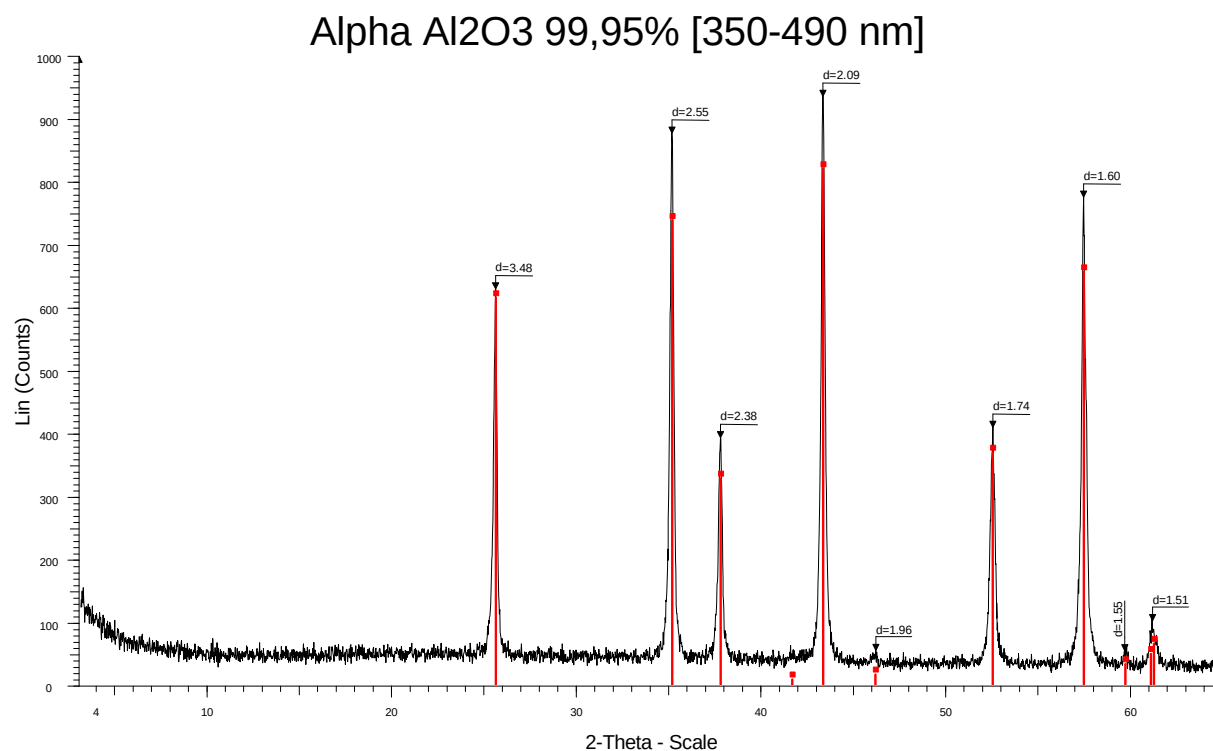


Figure 24 : analyse minéralogique par diffraction des rayons X du corindon utilisé.

2.2 Surface en l'absence de ligands

2.2.1 Surface en absence de H₂O

Le plan de clivage du réseau cristallin du corindon peut se terminer par des atomes d'aluminium ou d'oxygène ⁹³. Les surfaces peuvent être dipolaires ou non, selon le type de clivage de terminaison (tableau 4).

Type de plan	Terminaisons	
	Al	O
{0001}	Non dipolaire	Dipolaire
{10 $\bar{1}$ 1}	-	Non dipolaire
{11 $\bar{2}$ 0}	Dipolaire	Non dipolaire
{22 $\bar{4}$ 3}	Non dipolaire	Non dipolaire

Tableau 4 : dipolarité de la surface du corindon non-hydraté, en fonction du plan du clivage et de la terminaison ⁹³.

De plus, il se produit des relaxations de surface ^{96 98 95 101 103}.

Par exemple, dans le cas du plan basal, la terminaison en Al est la plus stable ; les Al s'enfoncent et les O ressortent. Il en va de même avec le plan {10 $\bar{1}$ 1}, ne possédant que des atomes O dans son plan le plus élevé ⁹³. Lors de la relaxation du plan {22 $\bar{4}$ 3}, les atomes de O et d'Al se rapprochent quelle que soit la terminaison, ce qui lisse la surface ⁹³.

Ainsi, plusieurs types de sites de surface sont possibles, à cause des différentes morphologies des plans de clivage. Le plan basal {0001} non hydraté est représenté sur la figure 25.

Dans les présentes expériences, le corindon sera toujours utilisé en milieu aqueux.

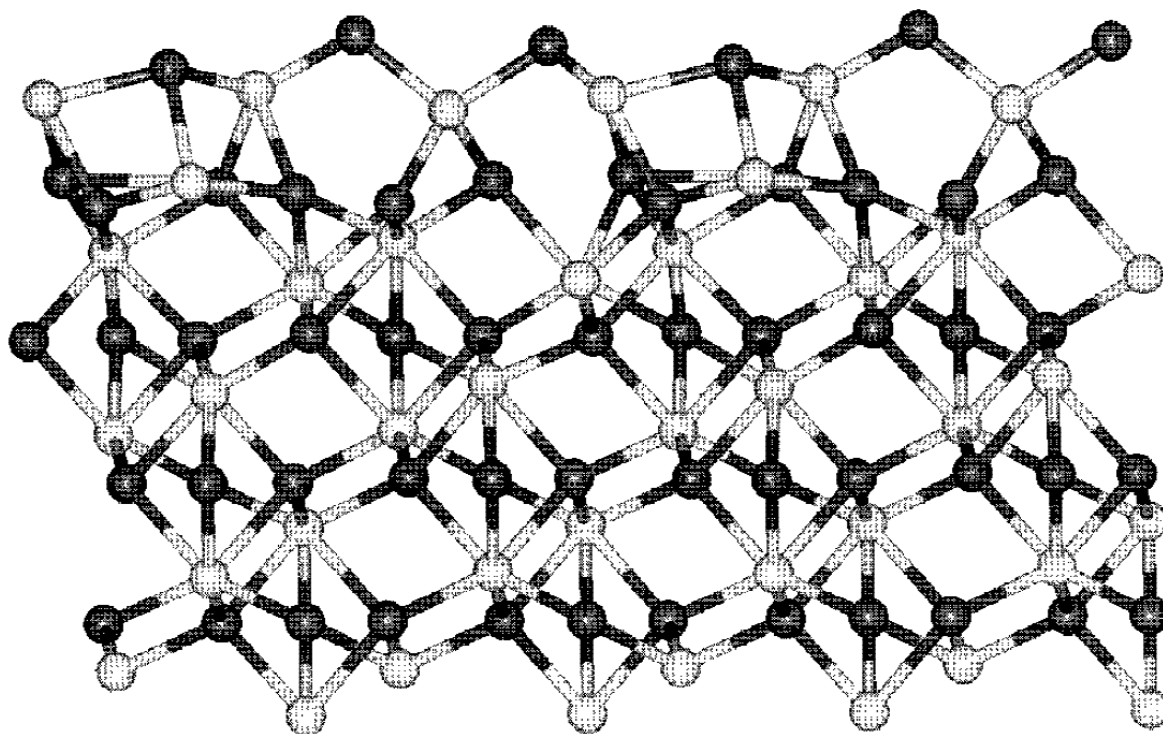
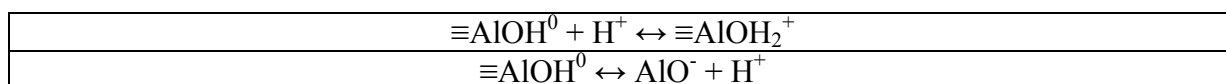


Figure 25 : plan basal {0001} du corindon – non hydraté – terminé par des oxygènes. Atomes sombres = oxygène. Atomes clairs = aluminium. ⁹³

2.2.2 Surface en présence de H₂O

Les surfaces du corindon sont stabilisées par les réactions d'hydroxylation^{93 104}. Ainsi, en milieu aqueux (i.e. dans les présentes conditions expérimentales), des molécules d'H₂O vont être chimisorbées sur le corindon. Cette chimisorption dissociative crée une surface amphotère, typique des oxydes métalliques¹⁴⁵. Les groupes hydroxyles de surface du corindon peuvent donc gagner ou perdre un proton (équation 9)²⁶⁷, modifiant la charge de surface (figure 26).



Équation 9 : réactions d'échange de proton avec les groupes hydroxyles attachés à la surface d'oxydes d'alumine²⁶⁷.

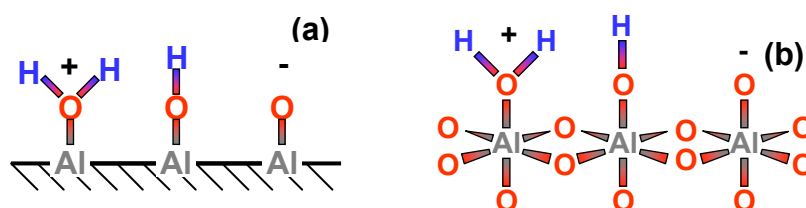


Figure 26 : représentations de Lewis (a) et spatiale (b) de la surface hydratée du corindon en l'absence de ligands. Différentes protonations sont possibles, influençant la charge surfacique.

Ainsi, la surface hydratée du corindon pourra réagir comme un acide ou une base de Lewis¹⁴⁵. En particulier, le groupe O⁻ donneur pourra former un complexe avec d'autres éléments, e.g. l'ion phosphate¹⁴⁵.

Pour des raisons énergétiques, l'hydroxylation entraîne une relaxation de la surface. Par exemple, le plan basal {0001} hydraté est représenté sur la figure 27 (comparer avec la figure 25)⁹³.

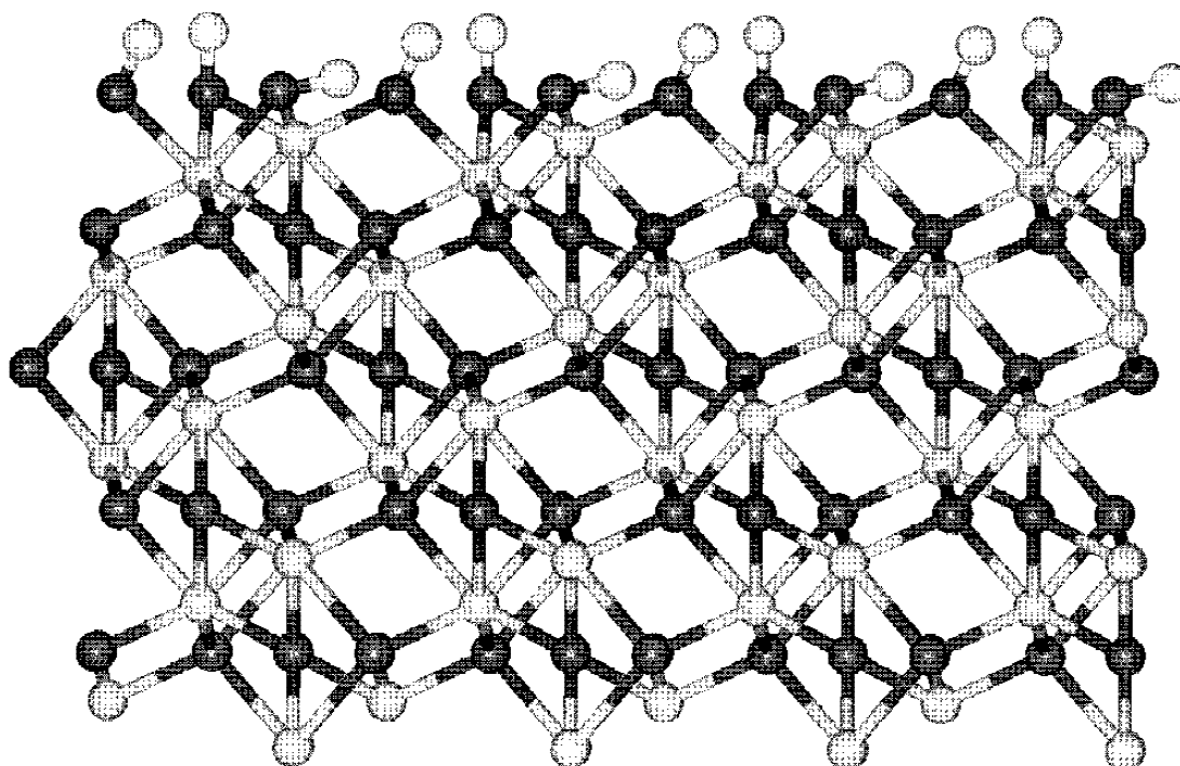


Figure 27 plan basal {0001} du corindon –hydraté – terminé par des groupements hydroxyles. Atomes sombres = oxygène. Atomes clairs = aluminium. Atome sommitaux très clairs = hydrogène.⁹³

De plus, l'hydratation stabilise les surfaces de corindon (plus ou moins fortement suivant le clivage)⁹³. Les énergies d'hydroxylation sont plus grandes que celles d'hydratation pour une même surface⁹³. En milieu aqueux, des molécules d'eau seront donc bien entendu physisorbées à la surface du corindon (figure 28).

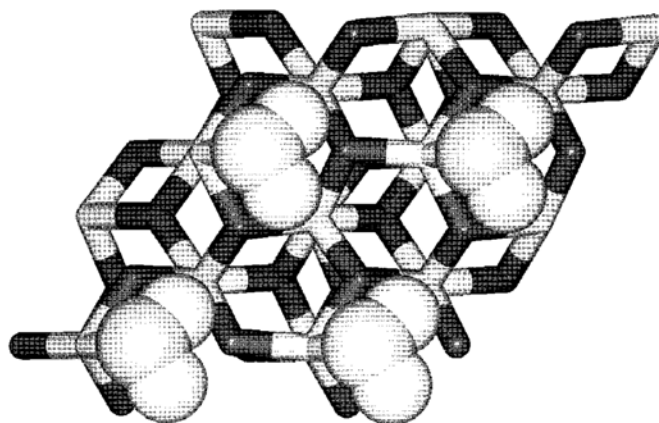


Figure 28 : vue de dessus de la surface de corindon {0001} en présence de molécules d'eau physisorbées. Atomes sombres = oxygène. Atomes clairs = aluminium. Molécules d'H₂O représentées en sphères pleines, liées à la surface par liaisons H.⁹³

Les énergies de chimisorption et de physisorption varient selon les différents clivages possibles^{93 96 105}. Expérimentalement, plusieurs types de clivage peuvent être présents. Dans ce cas, les énergies d'hydroxylation et d'hydratation seront alors des moyennes.

Dans la littérature^{106 107 108 109 110 271}, le nombre de sites surfaciques généralement attribué au corindon varie de 1 à 3 par nm² (tableau 5).

Sites/nm ²	Commentaires
1,2 ¹¹⁰	Valeur calculée ¹¹⁰
1,23 ¹⁰⁹	Valeur calculée ¹⁰⁹
1,748 ¹⁰⁷	Valeur calculée ¹⁰⁷
2 (3) ^{106 111 271 108}	Valeur calculée ^{106 111 271 108}

Tableau 5 : densités de sites surfacique sur le corindon reportées dans la littérature^{106 110 111 271 107 108 109}.

3 Mesure du potentiel de surface du corindon

Le potentiel ζ est le potentiel du plan séparant les couches d'ions compactes et diffuses ¹¹² (annexe III). Le potentiel ζ fournit une représentation utile de la charge surfacique d'une particule. Cette charge est due à des réactions d'adsorption ou bien à l'ionisation de groupes de surface.

Dans la méthode électrophorétique ^{113 114 115}, le potentiel ζ est déterminé en mesurant la vitesse (v) de fines particules dans un champ électrique (E) ¹¹⁶. Ces mesures permettent d'accéder à la mobilité électrophorétique (μ) des particules (équation 10). μ est typiquement de l'ordre de grandeur du $\mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ²⁴⁷. La mobilité électrophorétique (ME) des colloïdes de corindon dispersés en suspension a été mesurée avec un zétamètre Malvern Nano ZS. Le point isoélectrique (PIE) a été déterminé en effectuant des mesures de la ME durant le titrage de suspensions de colloïdes d' α -alumine (2,5 g/L) issues d'expériences en réacteur fermé, en partant d'un pH initial égal à 3,3.

$$\frac{v}{E} = \mu$$

Équation 10 : formalisation de la mobilité électrophorétique (μ) d'une particule se déplaçant à une vitesse v dans un champ électrique (E). $\mu = \mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$; $v = \mu\text{m.s}^{-1}$. $E = \text{V.cm}^{-1}$ ²⁴⁷.

La mobilité électrophorétique permet de déterminer le potentiel ζ ²⁴⁶ à partir de la relation de Henry (équation 11) ²⁴⁷.

$$\mu = \frac{2 \times \varepsilon \varepsilon_0 \times \zeta}{3 \times \eta} \times f(\kappa \times a)$$

Équation 11 : formalisation de Henry de la relation liant le potentiel ζ (ζ) et la mobilité électrophorétique (μ). $\mu = \mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. η = viscosité du liquide. $\varepsilon \varepsilon_0$ = constante diélectrique du liquide. κ = (longueur de Debye)⁻¹. a = rayon de la particule. $f(\kappa \times a)$ = correction fonction de la forme de la particule ²⁴⁷ (= 1,5 dans notre cas).

Quand la taille des particules est grande devant l'épaisseur de la double couche ²⁴⁶ (i.e. $\kappa a \gg 1$, $f(\kappa \times a) = 1,5$), μ est lié au potentiel ζ par l'équation de Smoluchowski (Équation 12) ²⁴⁷.

$$\mu = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \times \zeta}{\eta}$$

Équation 12 : équation de Smoluchowski, qui relie le potentiel ζ (ζ) à μ quand $\kappa a \gg 1$. $\mu = \mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. η = viscosité du liquide. $\varepsilon \varepsilon_0$ = constante diélectrique du liquide.

Les résultats obtenus par zétamétrie, présentés dans la figure 1, ont permis de situer le point isoélectrique du corindon à pH 8,2. Cette valeur est en accord avec les PIE reportés pour le corindon dans la littérature ^{242 117 118 119 120}.

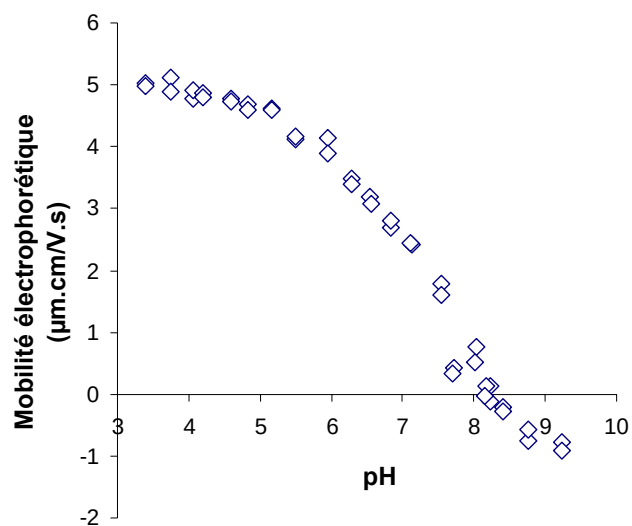


Figure 29 : Mobilité électrophorétique, en fonction du pH, de colloïdes d'alumine (taille : 350-490 nm) en suspension dans une solution aqueuse 0,01M NaCl.

4 Évolution de l'interface corindon / solution

L'évolution de dépôts de colloïdes de corindon, en contact avec une solution aqueuse de force ionique de 0,01M (NaCl) a été suivie par IRTF RTA à trois valeurs de pH (3,3 ; 4,5 ; 7,0). Les expériences IRTF-RTA ont été réalisées en utilisant des dépôts « standards » (chapitre 1) de colloïdes de corindon. Les dépôts ont une épaisseur de l'ordre de 0,45 μ m. Les spectres ont été enregistrés au cours du temps (figure 30).

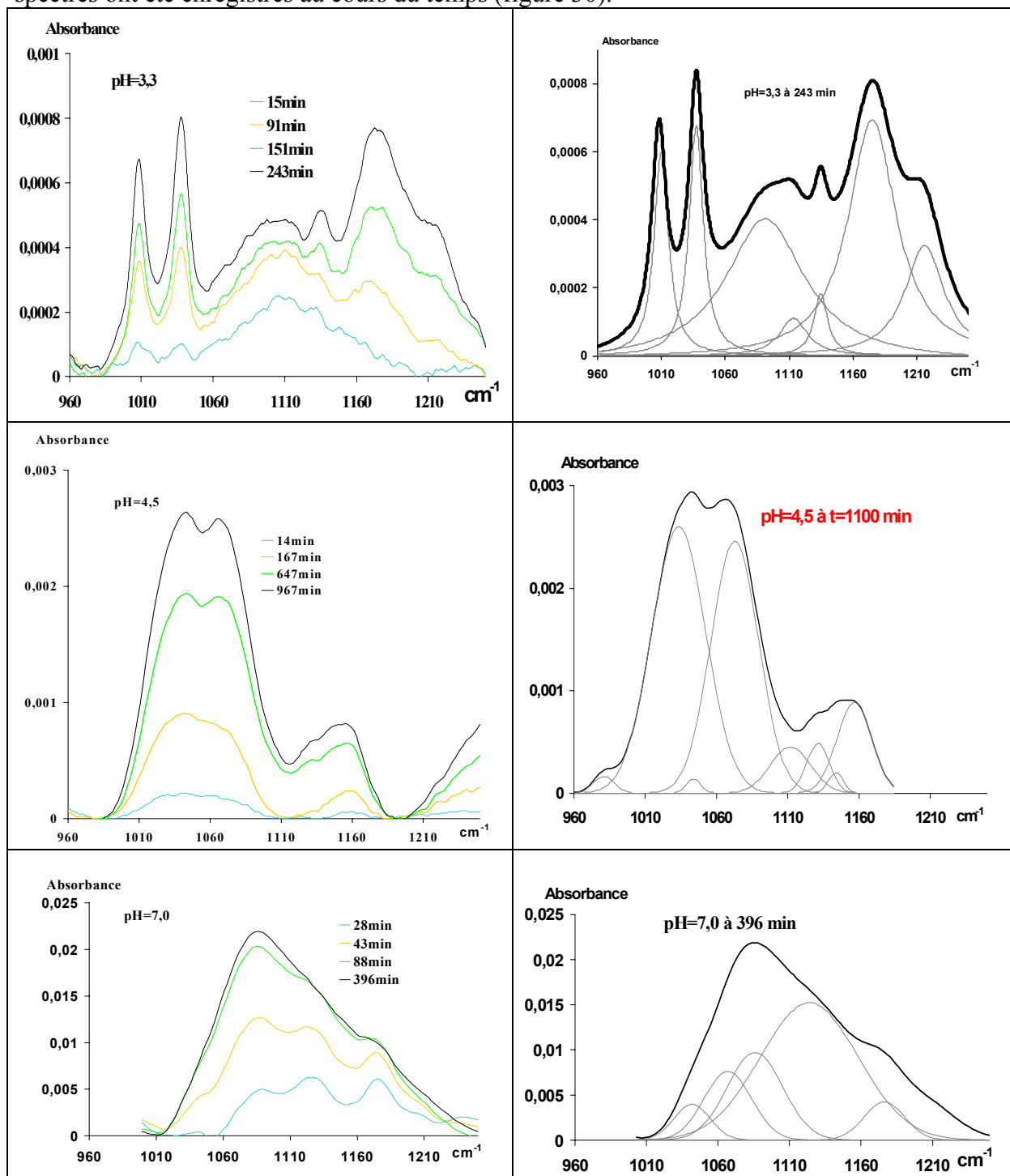


Figure 30 : Spectre d'absorption (960-1200 cm^{-1}) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en contact avec une solution aqueuse à différents pH (NaCl 0,01M), en fonction du temps pour un pH donné (spectres à gauche), décomposé pour un pH donné et un temps donné (à droite).

L'observation de l'évolution du spectre d'absorption dans le domaine 960-1200 cm^{-1} , correspondant principalement aux modes de déformation des groupements hydroxyles, montre une évolution très rapide du dépôt de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ quelque soit le pH considéré (figure 30, gauche).

On observe un déplacement du spectre d'absorption vers les grands nombres d'ondes au fur et à mesure que le pH augmente.

L'examen détaillé du spectre à pH=3,3 montre des bandes parfaitement bien définies à 1008 et 1037 cm^{-1} , ainsi qu'un massif plus large s'étendant de 1050 à 1175 cm^{-1} . Les bandes à 1008 et 1037 cm^{-1} apparaissent à des positions caractéristiques de la boehmite. La bande à 1037 cm^{-1} peut également être associée à la présence de bayerite (tableau 6). La décomposition du massif laisse apparaître la présence de deux bandes principales à 1091 et 1174 cm^{-1} qui pourraient correspondre aux bandes de la boehmite reportées dans la littérature à des valeurs de 1080 et 1160 cm^{-1} .

Le spectre obtenu à pH=4,5 est particulièrement bien structuré. La décomposition du signal obtenu à ce pH fait apparaître des bandes intenses à 1034 et 1070 cm^{-1} , ainsi qu'une absorbance plus faible dans le domaine compris entre 1100 et 1200 cm^{-1} , avec une bande principale vers 1157 cm^{-1} . L'ensemble de ces bandes est caractéristique d'une boehmite bien cristallisée.

Espèces minérales	Modes de vibration et positions		Références
	Élongations Al-O	Déformations OH	
Bayerite		1030 990 810	Elderfield and Hem (1973)
Bayerite		1027 975	Wijnja et Schulthess (1999)
Gel d'alumine		1030 990 810	Nanzyo (1984)
Gibbsite synthétique	1060	1024 969	Frost <i>et al.</i> (1999a)
Gibbsite naturelle	1060	1020 970 940 915	Frost <i>et al.</i> (1999a)
Hydroxyde d'aluminium (Gibbsite)		1020 967	AIST (2009)
Corindon	1072		Frost <i>et al.</i> (1999a)
Boehmite		1160 1070	Frost <i>et al.</i> (1999b)
Boehmite synthétique		1152 1081 1036 1012	Frost et al. (1999c)
Boehmite naturelle		1135 1071 1034 1007	Frost et al. (1999c)
Boehmite		1157	Yoon <i>et al.</i> (2004)
Boehmite faiblement cristalline		1153 1067	Dickie et McQuillan (2004)

Tableau 6 : positions des bandes actives en infrarouge, dans la région des 800 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} , d'(hydr)oxydes d'aluminium^{121 122 123 124 125 126 127}.

Le spectre obtenu à pH=7 est nettement moins structuré que ceux obtenus aux deux pH précédents. Néanmoins, le décalage du massif d'absorption vers les grands nombres d'onde tend à montrer la présence d'une pseudo boehmite plus au moins bien cristallisée.

Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces données, il convient maintenant de s'attarder sur la valeur des absorbances. La caractérisation des dépôts par la CPM garantit la reproductibilité des expériences. Les absorbances peuvent donc être comparées d'une expérience à l'autre. On observe ainsi des absorbances particulièrement faibles à pH=3,3 qui traduisent une modification à l'échelle de la surface uniquement. Les absorbances augmentent avec le pH, prouvant que la transformation du dépôt devient plus massique. Les valeurs obtenues à pH=7 semblent mettre en évidence un mécanisme de précipitation.

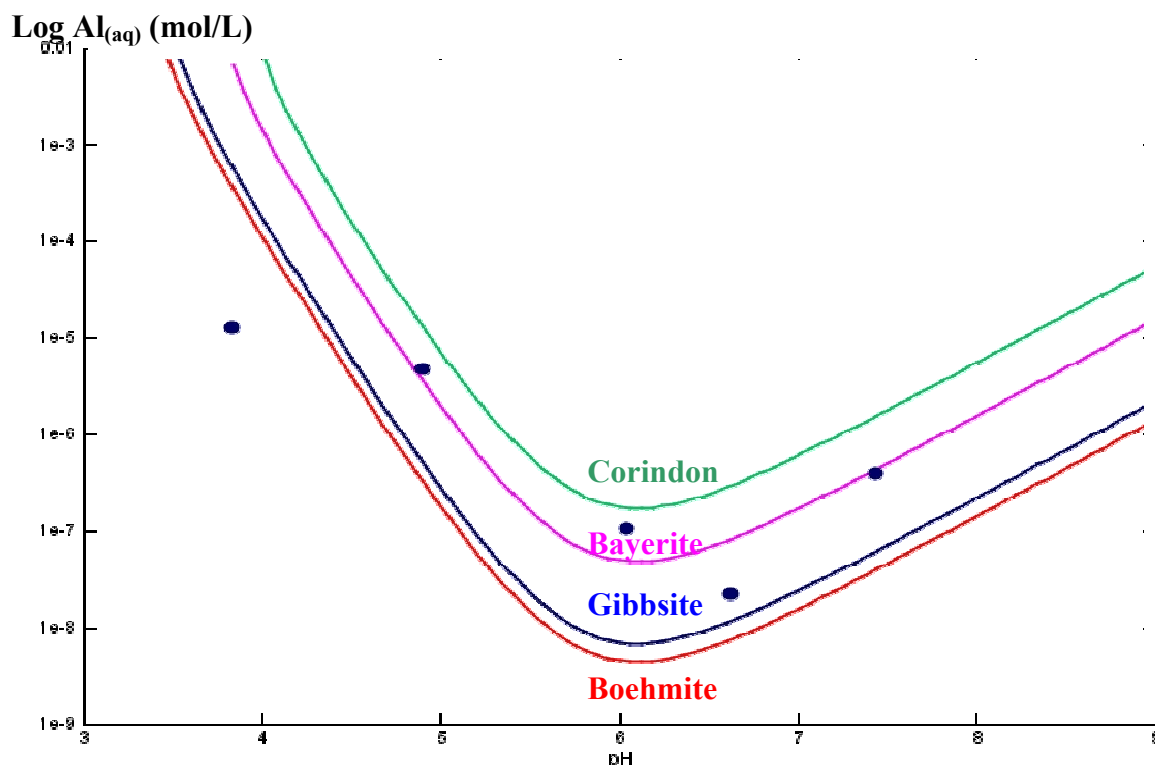


Figure 31 : Concentration totale en Al aqueux en fonction du pH. Les courbes correspondent aux valeurs en Al aqueux à l'équilibre avec différentes phases minérales (indiquées sur la figure) en présence de 0,01 M [NaCl]. Ces valeurs ont été calculées avec le logiciel CHESS d'après les données indiquées dans le tableau 7. Les points bleus correspondent à des points expérimentaux, obtenus après 14 jours de contact entre des colloïdes de corindon (2,5 g.l⁻¹) et 0,01M [NaCl] (Mesure réalisée après centrifugation des suspensions avec un seuil de coupure à 15 nm).

Espèce	Réaction	Log(K)
Boehmite	$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Boehmite} + 3\text{H}^+$	-7,5642 ¹⁵²
Gibbsite	$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Gibbsite} + 3\text{H}^+$	-7,756 ¹⁵²
Bayerite	$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Bayerite} + 3\text{H}^+$	-8,6039 ¹²⁸
Corindon	$2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Corindon} + 6\text{H}^+$	-18,3121 ¹⁵²
	$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-22,8833 ¹⁵²
	$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-10,5945 ¹⁵²
	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	-4,9571 ¹⁵²

Tableau 7 : données thermodynamiques utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C)^{128 152}.

Ces dernières observations sur l'absorbance sont en accord avec les données expérimentales et théoriques reportées sur la figure 31. Cette figure compare les concentrations totales aqueuses en aluminium obtenues expérimentalement à la solubilité en Aluminium en équilibre avec les phases minérales considérées (gibbsite, bayerite, boehmite obtenues avec les données thermodynamiques présentées dans le tableau 7). Ces courbes ont été calculées en effectuant des corrections de force ionique suivant la loi de Debye-Hückel étendue ¹²⁹ (équation 13).

$$\log_{10} \gamma_i = -A_z \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + Ba_0 \sqrt{I}} \right) + CI$$

Équation 13 : coefficient d'activité (γ_i) calculés d'après la loi de Debye-Hückel étendue ¹²⁹.

Les coefficients utilisés par CHESS (à 25 °C) sont les suivants : A = 0,5085, B(*10⁸) = 0,3281 et C = 0,04. Les valeurs de a_0 sont reportées dans le tableau 8. Cette loi est valable pour des forces ioniques inférieures à 0,1 M.

Espèce	a_0 (taille de l'ion en m)
Al ³⁺	4,5.10 ⁻¹⁰
Cl ⁻	1,5.10 ⁻¹⁰
H ⁺	4,5.10 ⁻¹⁰
HCO ₃ ⁻	2.10 ⁻¹⁰
Na ⁺	2.10 ⁻¹⁰
Ca ⁺	3.10 ⁻¹⁰
H ₂ O	1,5.10 ⁻¹⁰

Tableau 8 : taille des ions utilisée dans les calculs de correction ionique effectués avec CHESS ¹⁵².

Il faut cependant noter que ces données expérimentales ont été obtenues pour des temps de mise en contact avec une solution aqueuse de 14 jours alors que les spectres infrarouges ont été obtenus sur une échelle de temps allant de la minute à quelques heures. Cependant les mêmes tendances ont été observées avec des particules α -Al₂O₃ mises en contact avec des solutions aqueuses de différents pH pour des temps allant de 1 à 5 h ¹³⁰.

On constate à pH=3,3 que la concentration expérimentale est largement inférieure à la solubilité des phases considérées, d'où l'observation en infrarouge d'une modification de la surface du dépôt par des phénomènes de dissolution et d'hydratation.

À pH=4,5 l'aluminium présent en solution semble être à l'équilibre avec une phase solide. L'écart relativement faible entre les LogK de formation des boehmite, bayerite ou gibbsite (tableau 7) ne permet pas de prévoir la nature exacte de cette phase. L'analyse infrarouge nous indique cependant que cette phase est en fait de la boehmite.

À pH=7, on observe un phénomène de sursaturation qui doit conduire, après dissolution de α -Al₂O₃, à la précipitation d'une nouvelle phase plus ou moins amorphe, d'où l'origine du spectre d'absorption infrarouge mal défini.

5 Discussion et conclusion

La littérature rend compte de la complexité des phénomènes de transformation / précipitation des oxyhydroxydes d'aluminium. Il a déjà été observé que l'étape ultime de l'hydratation du corindon est la formation de la gibbsite¹³⁰. Il a également été montré que la transformation d'une $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en solution aqueuse aboutissait majoritairement à la formation de bayerite pour des $\text{pH} > 5$ ¹³¹. La bayerite a aussi été identifiée comme étant la principale phase de transformation d'une $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en solution aqueuse^{132 179}. Afin de terminer sur la complexité de ces transformations, d'autres travaux ont montré que la transformation d'une $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en solution aqueuse ne dépend pas du pH mais des conditions d'hydratation¹³³. La bayerite apparaît quand l'hydratation est réalisée sans agitation, alors que la boehmite apparaît lorsque la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ est mise en contact avec une solution aqueuse sous circulation.

Comme ceci a déjà été observé¹³⁰, il est possible de conclure que la modification des dépôts de corindon s'apparente, du moins à $\text{pH}=3,3$, à une boehmitisation, voire une bayeritisation de la surface suivant le schéma suivant :



Pour les pH supérieurs, si les données thermodynamiques ne permettent pas de trancher sur la formation d'une phase particulière (tableau 7), l'analyse infrarouge tend à prouver la formation d'une boehmite pour un pH de 4,5, alors que pour un $\text{pH}=7$ ni la thermodynamique, ni la spectroscopie infrarouge ne permettent d'identifier clairement la ou les phases nouvellement formées.

Chapitre 3.

Étude des mécanismes d'adsorption des ions phosphate sur le corindon

La modélisation du comportement chimique des métaux dans l'environnement requiert des connaissances sur la nature des espèces qui se forment à l'interface entre les phases colloïdales et minérales des sols et les eaux de surface ou de nappe. En particulier, l'influence des ions phosphate (notés ici PO_4) sur la nature des espèces formées est d'intérêt pour l'étude de la migration des métaux dans la géosphère. Leur adsorption éventuelle à la surface des oxydes et des argiles peut modifier la réactivité de surface des minéraux des sols et des sédiments. Les ions phosphate peuvent également être co-adsorbés avec les métaux dissous pour former des complexes de surface ternaires. La caractérisation des réactions et des paramètres qui contrôlent l'adsorption des ions phosphate sur des colloïdes ou minéraux de type (oxy-hydr)oxydes de fer et d'aluminium, qui sont omniprésents dans les sols, est également requise dans le cadre d'études prévisionnelles concernant le cycle du phosphore dans le milieu naturel, en tant que nutriment pour les plantes ou élément polluant des eaux de nappe.

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur les mécanismes d'adsorption des ions phosphate sur des (hydr)oxydes de fer et d'aluminium. Des études de la rétention macroscopique des ions phosphate ont suggéré :

- la formation de complexes de surface en sphère interne à des groupements de surface hydroxyle ¹⁴²,
- la formation de complexes de surface en sphère externe à des groupements hydroxyle chargés positivement, via des mécanismes d'attraction comme la liaison hydrogène (e.g. ¹³⁵) ou l'adsorption électrostatique d'ions $H_2PO_4^-$ (e.g. ¹³⁶), et
- la précipitation de surface ¹³⁴.

La spéciation de surface des ions phosphate sur des (hydr)oxydes de fer a été largement étudiée au niveau moléculaire par des analyses *ex-situ* and *in situ* utilisant la spectroscopie Infra Rouge à Transformées de Fourier (IRTF). Les études ont montré que différents complexes de l'ion phosphate peuvent coexister sur une surface minérale, et que la spéciation dépend du pH, de la concentration surfacique en ions phosphate, et de la réactivité et concentration des groupes de surface ^{137 143 144}. En ce qui concerne les (hydr)oxydes d'aluminium, des études par des techniques spectroscopiques *ex-situ* ont suggéré la formation de complexes de surface de l'ion phosphate, lesquels sont des précurseurs dans la formation de précipités de surface de type phosphate d'aluminium ^{146 147 163}. La formation de ces précipités serait favorisée à pH acide et à des concentrations surfaciques en ions phosphate élevées. Cependant, la dynamique des ions phosphate aux interfaces solution / (hydr)oxyde d'aluminium reste inconnue, dans la mesure où ces systèmes ont été étudiés uniquement via des analyses spectroscopiques *ex-situ*. Ainsi, la transition entre complexation de surface et précipitation de surface, et la formation de précipités, nécessitent des investigations *in situ* des changements structuraux qui se produisent à l'interface, au cours de l'adsorption des ions phosphate et de la dissolution du minéral.

L'objectif de cette étude est d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption de l'ion phosphate sur le corindon, ainsi que sur la nature des espèces formées à l'interface, i.e. sur l'environnement chimique et structural des ions phosphate à l'interface, par des techniques de caractérisation *in situ*. L'adsorption des ions phosphate a été étudiée en fonction de paramètres clés tels que le temps de réaction et la concentration de surface de PO_4 , qui sont des paramètres susceptibles de contrôler les mécanismes de rétention. On s'est

focalisé particulièrement sur l'adsorption à pH acide (3,3) où la charge de surface positive de l' α -alumine favorise différents types de mécanismes d'adsorption de l'ion H_2PO_4^- , où l'adsorption de phosphate est maximale (jusqu'à pH 6) et où la modification de l'alumine se limite uniquement à une hydratation de surface qui s'apparente à une boehmitisation ou bayeritisation de surface. On s'est ainsi placé dans des conditions optimales pour l'étude des mécanismes d'adsorption des ions phosphate en milieu acide.

Dans un premier temps, l'influence de la concentration en ions phosphate et du temps de réaction (t_R) sur la formation des espèces phosphatées à la surface des colloïdes de corindon a été étudiée à l'aide d'expériences en réacteurs fermés. Puis, nous avons réalisé des mesures de la variation du potentiel zêta (ζ) en fonction du pH, de la concentration en ions phosphate et du temps de réaction afin d'obtenir des informations sur les charges imparties à la surface du corindon colloïdal par les réactions d'adsorption de PO_4 , i.e. indirectement sur la nature des espèces de surface de l'ion phosphate. Le potentiel ζ est le potentiel électrique de la couche diffuse de contre-ions qui entoure des particules dispersées (environ 1 nm de leur surface). En fait, les potentiels et charges de surface sont fonction de l'ionisation des groupes de surface et des réactions d'adsorption (cf. Annexe III). Ainsi, la variation du potentiel ζ en fonction de paramètres clés a été utilisée afin de faire la distinction entre les complexes de surface de sphère interne ou externe et les précipités de surface¹³⁴. Enfin, la spéciation de surface de l'ion phosphate au cours du processus d'adsorption (à pH 3,3) a été étudiée par spectroscopie IRTF-RTA, en utilisant une méthode qui permet l'obtention de spectres IRTF de l'interface alumine / solution *in situ* en fonction du temps et de la concentration surfacique en phosphate.

Ce chapitre est divisé en cinq parties. La première partie résume les connaissances actuelles sur la spéciation de surface des ions phosphate. La seconde expose les méthodes utilisées pour étudier l'adsorption des ions phosphate sur le corindon et leur spéciation de surface (ou spéciation aqueuse). Enfin, les parties 3 et 4-5 sont consacrées respectivement à la spéciation aqueuse du phosphate (calculée ou analysée par IRTF-RTA) et à la spéciation de surface de l'ion phosphate sur le corindon colloïdal. Ce chapitre fait l'objet d'un article sous presse à *Journal of Colloid and Interface Science*⁴⁰.

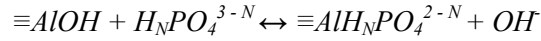
1 Résumé bibliographique

En présence d'anions phosphate, les groupements hydroxyles présents à la surface des (hydr)oxydes de fer et d'aluminium peuvent mener à la formation de plusieurs espèces. Ainsi, il se forme des complexes de sphère externe par l'intermédiaire de mécanismes attractifs, tels les liaisons de type hydrogène¹³⁵ ou bien les adsorptions électrostatiques sur des groupes mono-coordonnés portant une charge positive¹³⁶. Des mesures effectuées *in situ* par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) ont montré que les complexes d'ions phosphate forment des liaisons hydrogène faibles à fortes avec la surface de l'hématite¹³⁷. Des études récentes confirment la présence de complexes de sphère externe d'oxy-anions sur des (hydr)oxydes d'aluminium. Par exemple, des mesures effectuées par X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) mettent en évidence la formation de complexes de sphère externe d'ions sélénate sur de l'oxyde d'aluminium hydraté et, à pH 3,5, sur le corindon¹³⁸. D'autres études, menées par X-ray scattering, ont mis en évidence le fait que l'arsenate s'adsorbe sur le corindon en formant simultanément des complexes de sphère interne et externe¹³⁹. Les mécanismes de liaison mis en jeu dans la formation des complexes de sphère externe d'arsenate pourraient être le fait de l'attraction électrostatique, de la formation de liaisons hydrogène avec des groupes oxygènes fonctionnels de surface, ou encore de la stabilisation configurationnelle induite par l'eau interfaciale (c'est-à-dire la couche d'hydratation adoptant une structure et des propriétés particulières près de la surface¹⁴⁰, d'épaisseur nanométrique¹⁴¹).

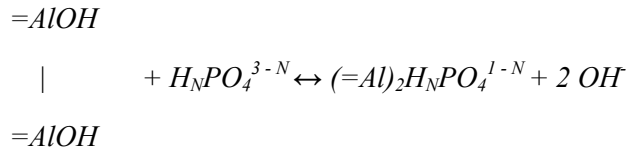
Les groupes fonctionnels à la surface des (hydr)oxydes peuvent réagir en coordination avec les ions phosphate aqueux pour former des complexes de sphère interne. De telles espèces ont été mises en évidence par leur forte influence sur les vitesses de dissolution des oxydes¹⁴² et leur faible dépendance vis-à-vis de la concentration en anions de l'électrolyte¹⁴³. Leur présence sur des (hydro)oxydes de fer a été confirmée par spectroscopies IRTF RTA. Les études IRTF RTA ont permis d'identifier plusieurs types d'espèces adsorbées dont les proportions relatives dépendent du pH, du recouvrement de la surface en ions phosphate, de la réactivité et de la concentration des groupes surfaciques. Des complexes d'ions phosphate bidentates binucléaires ont été décrits à la surface de la goethite et de la ferrihydrite^{143 144}, respectivement en tant qu'espèces protonées à pH < 6 et déprotonées aux pH plus élevés. Des espèces déprotonées monodentates, dont la formation est dépendante de la concentration en ions phosphate, sont également formées sur la goethite à des pH voisins de 6. Des études spectroscopiques¹³⁷ ont démontré que les ions phosphate s'adsorbent sur l'hématite à pH 8,5-9 en tant que complexes mononucléaires déprotonés, et entre des pH 3,5-7 en tant que mélange de complexes mononucléaires (protonés) et binucléaires (pontants), ces derniers complexes étant favorisés aux pH bas et aux fortes concentrations en ions phosphate.

En se basant sur la littérature consacrée aux hydroxydes de fer^{137 143}, on peut donner des configurations moléculaires possibles pour les complexes mononucléaires formés par les ions phosphate sur des oxydes d'aluminium. Les complexes pouvant se former sur des surfaces d'oxydes ou d'aluminosilicates en solution sont présentés de façon générale sur la figure 93 de l'annexe III²⁴⁶.

Les réactions de l'adsorption monodentée ou bidentée d'un ion phosphate sur le corindon sont données dans équation 14 et l'équation 15, respectivement¹⁴⁵.



Équation 14 : réaction de formation d'un complexe monodenté par l'ion phosphate sur le corindon ¹⁴⁵.



Équation 15 : réaction de formation d'un complexe bidenté par l'ion phosphate sur le corindon ¹⁴⁵.

L'échange de ligands à la surface peut être accompagné d'une déprotonation du ligand phosphate (équation 16) ¹⁴⁵.



Équation 16 : réaction entre la surface du corindon et un ion phosphate accompagnée d'une déprotonation ¹⁴⁵.

Le tableau 9 et le tableau 10 présentent les complexes surfaciques mononucléaires bidentés et monodentés pouvant être formés sur un (hydr)oxyde d'aluminium.

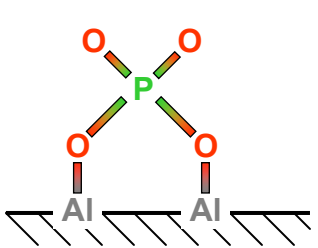
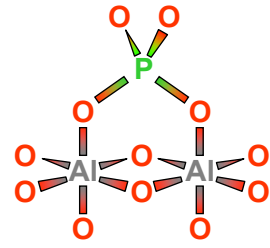
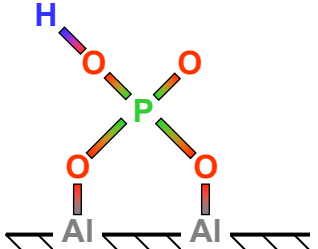
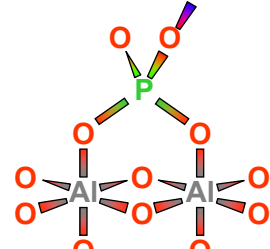
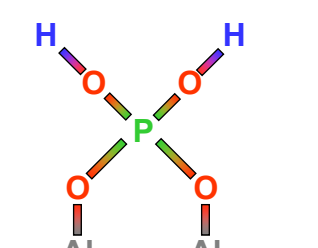
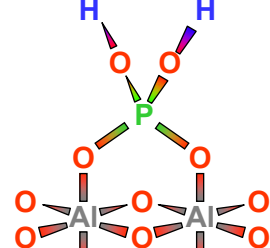
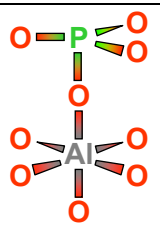
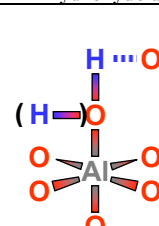
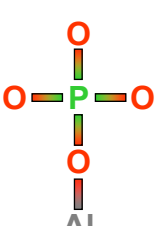
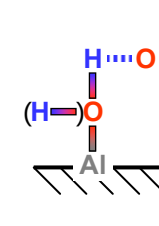
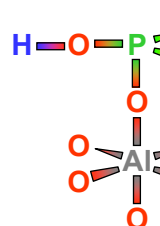
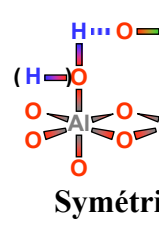
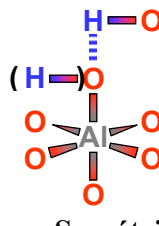
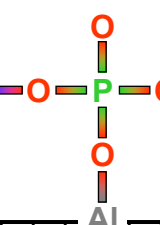
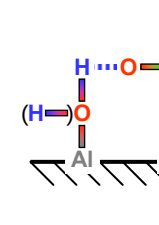
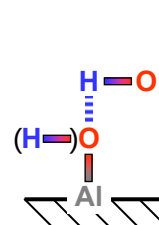
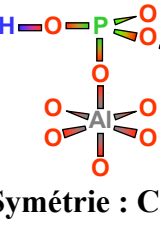
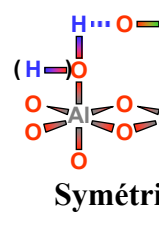
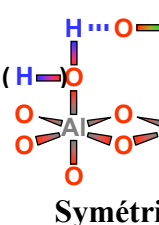
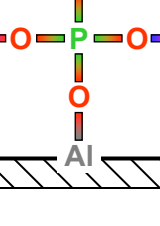
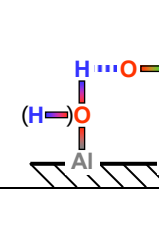
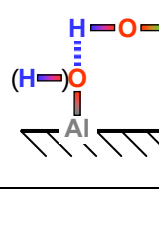
Type de complexe	Configurations	
Mononucléaire bidentate non protoné		 Symétrie : C _{2v}
Mononucléaire bidentate monoprotoné		 Symétrie : C ₁
Mononucléaire bidentate diprotoné		 Symétrie : C _{2v}

Tableau 9 : configurations moléculaires possibles de complexes bidentés formés par des ions phosphate sur une surface d'oxyde d'aluminium. Représentations planes (gauche) et spatiales (droite).

Type de complexe	Configurations suivant le type de liaisons		
	Pas de liaison H	O ⁻ ion phosphate H _{hydroxyde} d'aluminium	H ⁺ ion phosphate –O _{hydroxyde} d'aluminium
Mononucléaire monodenté non protoné	 Symétrie : C _{3v}	 Symétrie : C ₁	Sans objet
	 Symétrie : C ₁	 Symétrie : C ₁	Sans objet
Mononucléaire monodenté monoprotoné	 Symétrie : C ₁	 Symétrie : C ₁	 Symétrie : C ₁
	 Symétrie : C ₁	 Symétrie : C ₁	 Symétrie : C ₁
Mononucléaire monodenté diprotoné	 Symétrie : C ₁	 Symétrie : C ₁	 Symétrie : C ₁
	 Symétrie : C ₁	 Symétrie : C ₁	 Symétrie : C ₁

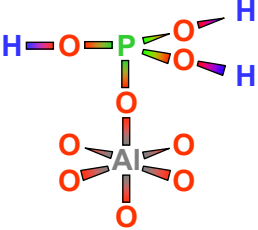
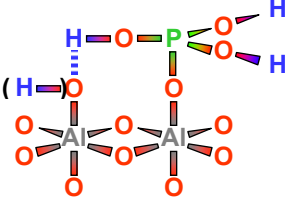
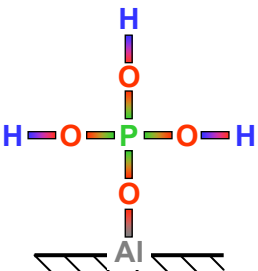
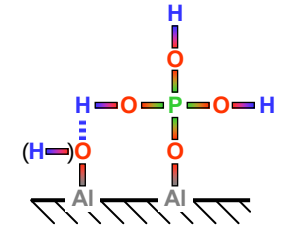
Mononucléaire monodenté triprotoné	 Symétrie : C_{3v}	Sans objet	 Symétrie : C_1
	 Symétrie : C_1	Sans objet	 Symétrie : C_1

Tableau 10 : configurations moléculaires possibles de complexes monodentés formés par des ions phosphate sur une surface d'oxyde d'aluminium. Représentations de Lewis (bas) et spatiales (haut).

Néanmoins, concernant les (hydr)oxydes d'aluminium, peu d'études se sont concentrées sur l'effet du pH et de la concentration en ions phosphate. L'adsorption des ions phosphate a été étudiée sur la gibbsite en utilisant la résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'état solide de ^{31}P ¹⁴⁶. A été mis en évidence le fait que les ions phosphate sont adsorbés *via* une combinaison de complexation de surface (coordination monodentate à des groupes Al-OH mono coordonnés) et de précipitation de surface, avec une importance relative de ces deux phénomènes dépendant du pH et de la concentration en ions phosphate. À partir de mesures IRTF, il a été montré que l'ion phosphate forme trois complexes de sphère interne sur la γ -alumine en fonction du pH ¹⁴⁷. Ils ont avancé comme explication la formation d'espèces mononucléaires à différents degrés de protonation. Ils ont mis en évidence qu'avec le temps, un accroissement de la concentration en ions phosphate a pour effet principal une précipitation de surface de phosphates d'aluminium. Des études complémentaires s'avèrent nécessaires afin d'identifier les espèces adsorbées *in situ*, à l'interface alumine-solution, en fonction du pH et du taux de recouvrement surfacique en ions phosphate.

2 Méthodes expérimentales utilisées dans l'étude du système corindon / phosphate

2.1 Expériences en réacteur fermé

Les solutions ont été préparées avec des réactifs de pureté analytique (HCl, NaCl, NaHPO₄, NaOH) et de l'eau ultra pure. Les colloïdes utilisés sont ceux décrits précédemment (chapitre 0). Les expériences en réacteur fermé ont été menées selon la procédure décrite ci-dessous.

- Une suspension colloïdale de corindon, avec un rapport solide / solution (r) de 2,5 g/L, est préparée dans un tube en polyéthylène haute densité (PEHD). Une masse de $62,5 \pm 0,2$ mg d'alumine est mise au contact d'une solution électrolyte ajustée au pH désiré (0,1M, 0,01M ou 0,002M NaCl), et préalablement équilibrée avec le CO₂ atmosphérique. La concentration initiale en ions phosphate désirée ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$, exprimée en mol/L) est ajustée à l'aide de l'ajout d'une aliquote d'une solution mère NaHPO₄·6H₂O. .
- Le tube fermé est placé sur un agitateur et modérément agité à 298°K pendant la période de temps désirée.
- À la fin de l'agitation, le pH final de l'expérience est mesuré et le tube est centrifugé à 8000 tours/minute durant 2,5 heures (ce qui correspond à un seuil de coupure de 15 nm pour le corindon colloïdal).
- Une aliquote du surnageant est prélevée pour mesure, par analyse ICP-MS (limite de détection 5µg/l, incertitude 2%), de la concentration en aluminium dissous de l'échantillon.
- Une aliquote du surnageant est prélevée pour déterminer la concentration finale de phosphate en solution, $[\text{PO}_4]_{\text{F,AQ}}$ (exprimée en mol/L), , par spectrophotométrie visible (mesure de l'absorbance à 700 nm du complexe vanadomolybdique de l'ion phosphate). La quantité d'ions phosphate adsorbée sur les colloïdes ($[\text{PO}_4]_{\text{S}}$, en mol/g d'alumine) est obtenue par la relation suivante :
$$[\text{PO}_4]_{\text{S}} = ([\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}} - [\text{PO}_4]_{\text{F,AQ}})/r$$

2.2 Mesures de mobilité électrophorétique

La mobilité électrophorétique (ME) des colloïdes de corindon phosphatés en suspension a été mesurée avec un zétamètre Malvern NanoZS. La ME (μ) est liée au potentiel zêta (ζ) par l'équation de Smoluchowski : $\mu = \zeta \epsilon / \eta$, ϵ étant la permittivité électrique du liquide et η sa viscosité. Le potentiel ζ est la valeur du potentiel électrique dans la couche diffuse de contre ions entourant la surface de particules en suspension (annexe III).

Le potentiel ζ a été mesuré en utilisant des suspensions issues des expériences en réacteur fermé, menées à différents temps de réaction et pour différentes concentrations en ions phosphate aqueux. D'autres expériences ont été effectuées en mesurant la ME d'une suspension colloïdale de corindon (pré-équilibrée 3 jours en l'absence d'ions phosphate), à concentration croissante en ion phosphate. Le point isoélectrique (PIE) est le pH auquel la surface existe avec un potentiel électrique nul. Celui-ci a été déterminé en effectuant des mesures de la ME durant le titrage d'une suspension d' α -alumine, en partant d'un pH initial égal à 3,3. L'effet de la concentration en ions phosphate (0-900µM) sur la valeur du PIE a été étudié.

2.3 Expériences IRTF-RTA

La structure des espèces adsorbées (ou aqueuses) a été étudiée à l'aide d'un spectroscope Bruker Equinox IFS 55, équipé d'un cristal en réflexion totale atténuée (RTA) horizontal en germanium et d'un détecteur en Mercure Cadmium Tellure (MCT).

Avant les expériences d'adsorption, la surface du cristal a été recouverte d'une couche de colloïdes de corindon en utilisant la procédure détaillée dans le chapitre 1 et qui est résumée comme suit. Une suspension colloïdale (25 g/l) est préparée à partir d'une solution 0,01M NaCl à pH 3,3 ou 6. Puis, un volume donné de la suspension colloïdale est déposé sur le cristal RTA maintenu sur une plaque. La suspension est laissée sur le cristal durant une nuit afin que les colloïdes décantent. La plaque est ensuite rincée avec l'électrolyte et séchée sous flux de N₂. L'ensemble des opérations est effectué trois fois et en l'absence de CO₂, dans une boîte à gants maintenue sous atmosphère d'azote. L'épaisseur maximale de la couche de colloïdes est d'environ 1 μm (mesures par Coherence Probe Microscopy, Chapitre 1).

Le cristal recouvert de colloïdes de corindon a été mis en contact avec un électrolyte 0,01 M NaCl à pH 3,3 et un spectre de référence a été enregistré. Ensuite, des spectres IRTF sont enregistrés toutes les 20 minutes (en moyennant 2000 scans ayant une résolution de 4 cm⁻¹). Des expériences ont été effectuées avec l'électrolyte seul (blancs), ou bien en ajoutant à un temps donné (ou à intervalles de temps donné) des ions phosphate à la solution.

L'intérêt de l'utilisation d'un dépôt colloïdal sur le cristal (au lieu de celle de l'analyse d'une « pâte » colloïdale issue d'expériences en réacteur fermé, comme cela est réalisé classiquement^{66 143 148 149 150 151}) est d'effectuer des mesures IRTF de l'interface *in situ* et en temps réel, c'est-à-dire au cours des processus d'adsorption pendant l'interaction corindon-solution.

3 Spéciation aqueuse de l'ion phosphate

3.1 Spéciation calculée

À pH croissant, les espèces aqueuses majoritaires sont : l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'ion dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-), l'ion hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) et l'ion phosphate (ou « orthophosphate », PO_4^{3-}), dont les représentations sont données dans la figure 32.

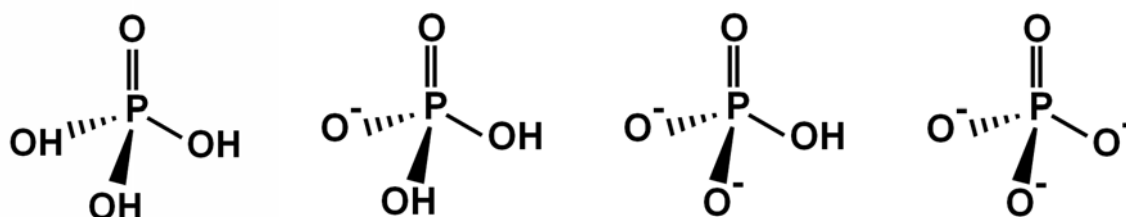


Figure 32 : de la gauche vers la droite : représentation de la structure géométrique des ions H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} possédant respectivement des symétries C_{3v} , C_{2v} , C_{3v} et T_d ¹⁴³.

Réaction ¹⁵²	Log(K) à 25°C ¹⁵²
$\text{HPO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$	9,3751
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	-12,3218
$\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$	7,2054

Tableau 11: réactions et données thermodynamiques utilisées dans le calcul de la spéciation aqueuse de l'ion phosphate ¹⁵².

La spéciation aqueuse en fonction du pH pour l'ion phosphate est calculée à l'aide du logiciel CHESS ¹⁵³, pour des concentrations aqueuses en ions phosphate de 10^{-7}M à 10^{-3}M , et des concentrations en NaCl de 0,01 à 0,1M. Les réactions de protonation ainsi que les valeurs de log K correspondantes sont reportées dans le tableau 11. La spéciation aqueuse calculée est reportée dans la figure 33. L'espèce H_2PO_4^- est largement prédominante dans nos conditions expérimentales d'étude de l'adsorption de l'ion phosphate sur le corindon (pH compris entre 3 et 6, $[\text{NaCl}] = 0,01\text{M}$).

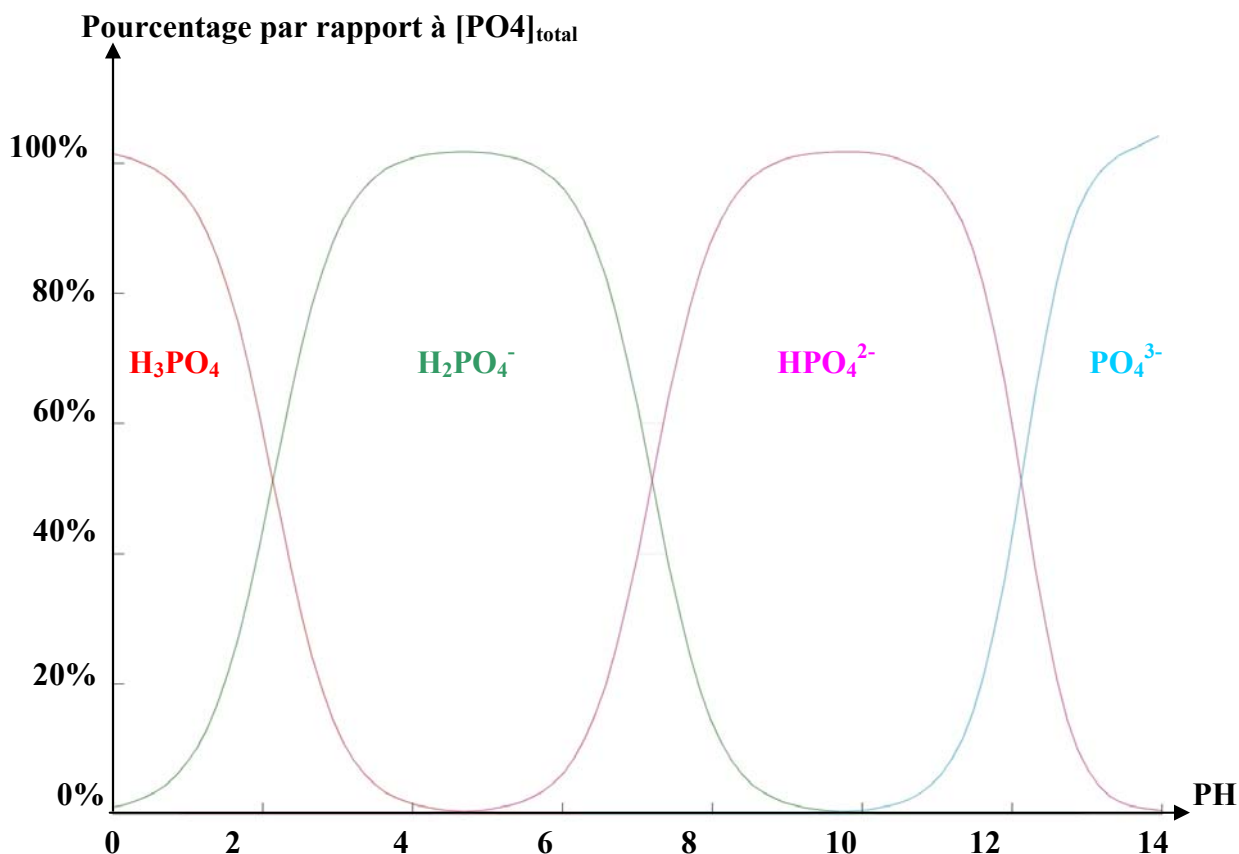


Figure 33: Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion phosphate en fonction du pH, dans des solutions électrolyte 0,01 à 0,1 M NaCl maintenues à 298°K et à l'abri du CO_2 atmosphérique, pour des concentrations totales en PO_4 de $10^{-7}M$ à $10^{-3}M$ ^{152 153}.

3.2 Spéciation aqueuse analysée par IRTF-RTA

Les spectres IRTF-RTA obtenus pour des solutions électrolytes 0,01M NaCl à différents pH et contenant des ions phosphate sont reportés sur la figure 34 et la figure 35. Les spectres sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature ^{154 155} pour $H_2PO_4^-$, qui est l'espèce majoritaire dans les solutions utilisées d'après nos calculs de spéciation (figure 33). La figure 34 montre le spectre de $H_2PO_4^-$ en solution, obtenu avec notre système IRTF-RTA, présente trois bandes d'absorption observables à 1155 cm^{-1} , 1076 cm^{-1} et 937 cm^{-1} , avec un épaulement présent aux alentours de 1210 cm^{-1} . Le seuil de coupure du cristal RTA en ZnSe rend un pic présent à 880 cm^{-1} difficilement observable.

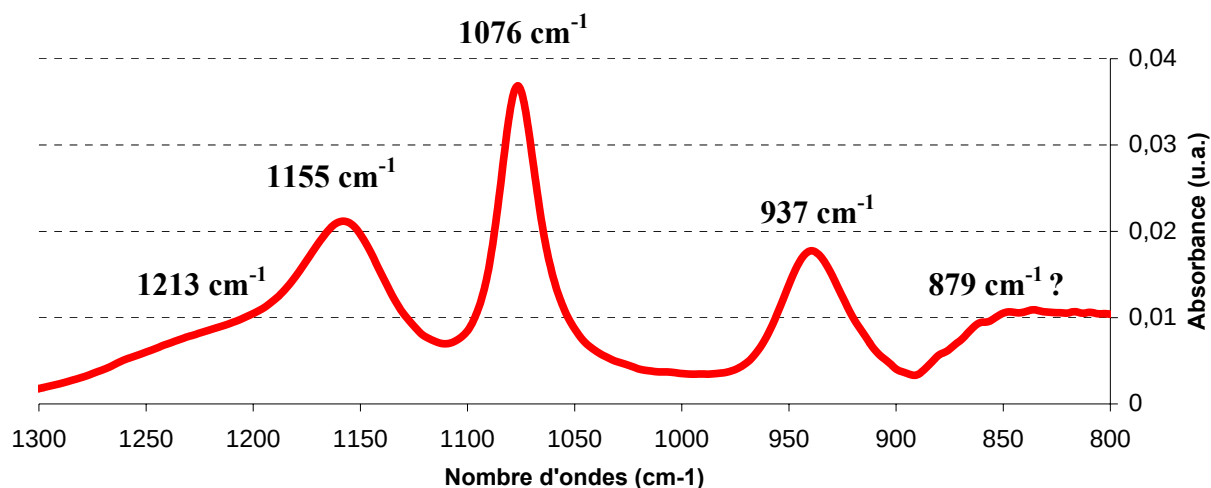


Figure 34 : spectre IRTF-RTA de H_2PO_4^- en solution ($5 \cdot 10^{-2}$ M) sur cristal RTA en ZnSe à pH 4,5 montrant les bandes caractéristiques de cette espèce à 1155 cm^{-1} , 1076 cm^{-1} et 937 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement à 1213 cm^{-1} . Le pic à 879 cm^{-1} est difficilement identifiable, car il est dans une zone très proche du seuil de coupure optique du cristal.

La limite inférieure de détection du spectroscope pour l'ion dihydrogénophosphate est de $8 \cdot 10^{-4}$ M (figure 35). Lors des expériences d'adsorption de l'ion phosphate sur l'alumine, la concentration en ions phosphate utilisée sera inférieure à cette limite, ce qui signifie que les pics observés ne pourront pas être attribuables aux espèces présentes en solution.

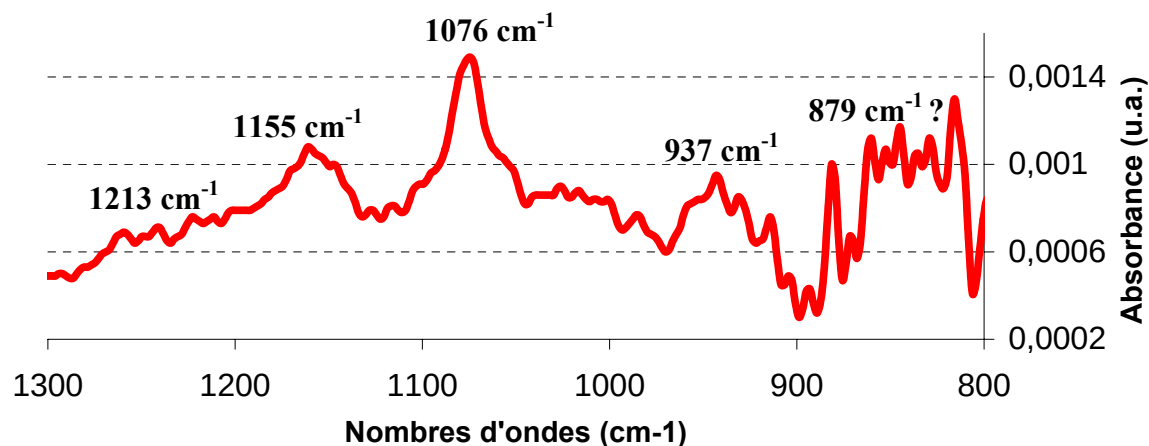


Figure 35 : spectre IRTF-RTA de H_2PO_4^- à 10^{-3} M sur cristal RTA en ZnSe à pH 4,5 ; les pics observés sont à peine visibles par rapport au bruit de fond du spectroscope.

Les spectres IRTF-RTA obtenus pour les espèces aqueuses de l'ion phosphate sont reproduits dans la figure 36¹⁴³. D'après ces auteurs, il est possible de comprendre l'environnement de coordination de complexes de l'ion phosphate adsorbés sur des surfaces d'oxydes de métal, en plus de leur symétrie moléculaire, grâce aux vibrations ν_1 et ν_3 ¹⁴³. Les raisons théoriques de l'apparition de ces bandes de vibrations infrarouges ont déjà été largement étudiées^{144 156 157 158} et sont résumées ci-dessous¹⁴³.

L'acide phosphorique (H_3PO_4) possède une symétrie C_{3v} ; seule la vibration ν_3 engendre deux bandes (E et A1) à 1179 cm^{-1} et 1006 cm^{-1} .

L'ion dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-) possède une symétrie C_{2v} . La vibration ν_3 donne naissance à trois bandes (A1, B1 et B2) à 1160 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} et 940 cm^{-1} ; la vibration ν_1 est active et donne naissance à une bande à 870 cm^{-1} .

L'ion hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) possède une symétrie C_{3v} ; la vibration ν_3 se scinde (E et A1) et donne naissance à deux pics à 1077 cm^{-1} et 989 cm^{-1} ; la vibration ν_1 est active et donne naissance à une bande à 850 cm^{-1} .

L'ion orthophosphate (PO_4^{3-}) forme un tétraèdre, donc de symétrie T_d . Il présente une unique vibration asymétrique ν_3 (F_2) à environ 1006 cm^{-1} , sans activation de la vibration ν_1 . Le tableau 12 regroupe les modes de vibration et les positions des bandes d'absorption relatives aux élongations P-O, pour différentes espèces de l'ion phosphate, reportés dans la littérature. La figure 37 expose les fréquences de vibration caractéristiques des liaisons entre phosphore et certains atomes.

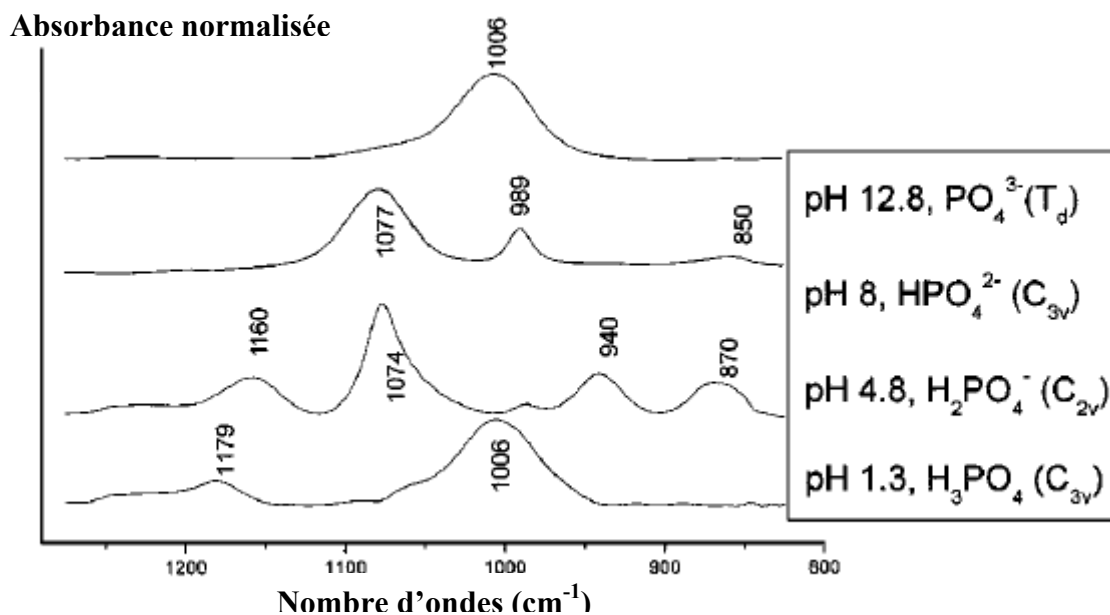


Figure 36 : spectres IRTF RTA de l'ion phosphate à différents pH obtenus par Arai et Sparks¹⁴³, en se basant sur les recherches de Tejedor-Tejedor et Anderson¹⁴⁴.

Espèce aqueuse	Modes de vibration et position (cm^{-1}) (Élongations P-O)	Référence
PO_4^{3-}	1006(ν_3)	Arai et Sparks (2001)
PO_4^{3-}	1005	Lefèvre (2004)
HPO_4^{2-}	1077(ν_3) 989(ν_3) 850 (ν_1)	Arai et Sparks (2001)
HPO_4^{2-} (DFT/MM)	1080 990 855	Klähn <i>et al.</i> (2004)
HPO_4^{2-}	1075 990 890 850	Lefèvre (2004)
H_2PO_4^-	1160(ν_3) 1074(ν_3) 940(ν_3) 870(ν_3)	Arai et Sparks (2001)
H_2PO_4^- (DFT/MM)	1156 1077 944 879	Klähn <i>et al.</i> (2004)
H_2PO_4^-	1155 1075 940 875	Lefèvre (2004)
H_3PO_4	1179(ν_3) 1006(ν_3) 888(ν_1)	Arai et Sparks (2001)
H_3PO_4	1175 1005 890	Lefèvre (2004)

Tableau 12 : positions des bandes actives en infrarouge, dans la région des 800 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} , d'espèces relatives à l'ion phosphate^{66 143 147 154}.

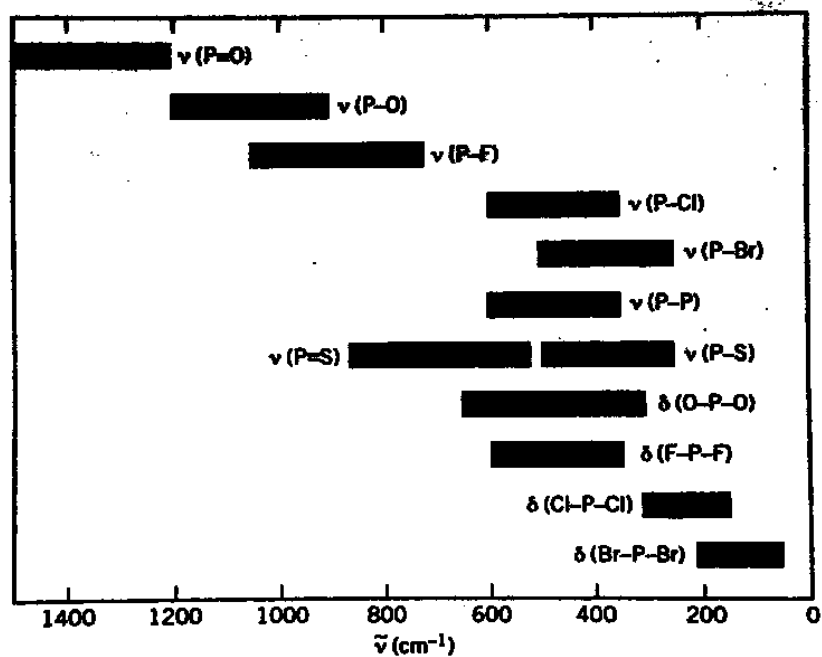


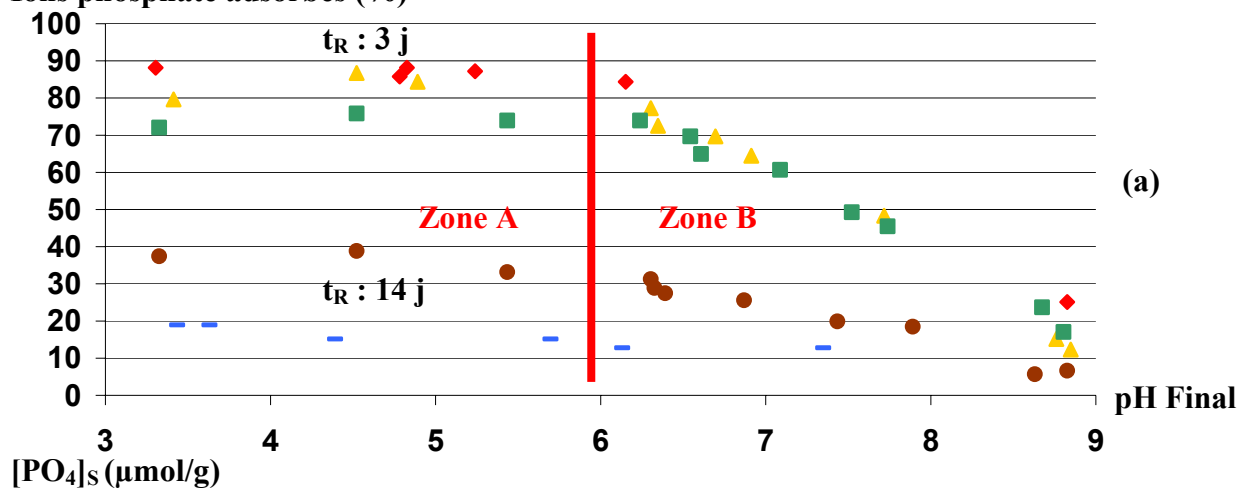
Figure 37 : fréquences actives en infrarouge de liaisons entre le phosphore et certains atomes ¹⁵⁸.

4 Résultats expérimentaux sur l'adsorption des ions phosphate à l'interface corindon / solution

4.1 Influence du pH sur l'adsorption des ions phosphate

Les expériences menées en réacteur fermé ont permis d'établir les courbes d'adsorption de l'ion phosphate en fonction du pH de la suspension colloïdale d'alumine (figure 38). On observe deux zones de pH dans lesquelles le comportement de l'ion phosphate diffère. Pour des valeurs de pH de 3 à 6, l'adsorption est maximale et indépendante du pH (figure 38 a et b, zone A). La quantité de phosphate adsorbé augmente et le pourcentage adsorbé diminue non linéairement avec une augmentation de $[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$ ($8\mu\text{M} < [\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}} < 400\mu\text{M}$), ce qui indique la présence de différents types de sites d'absorption de H_2PO_4^- à la surface du corindon ou la formation de différentes espèces de surface de l'ion phosphate. Dans le domaine de pH 6 à 9, l'adsorption décroît lorsque le pH augmente (aussi bien en quantité qu'en pourcentage, figure 38 (a) et (b), zone B). La quantité de phosphate adsorbée reste constante à un pH donné pour $[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$ compris entre $30\mu\text{M}$ et $100\mu\text{M}$, ce qui signifie que les sites ayant une haute affinité pour les ions phosphate sont présents en nombre limité.

Ions phosphate adsorbés (%)



$[\text{PO}_4]_{\text{S}}$ ($\mu\text{mol/g}$)

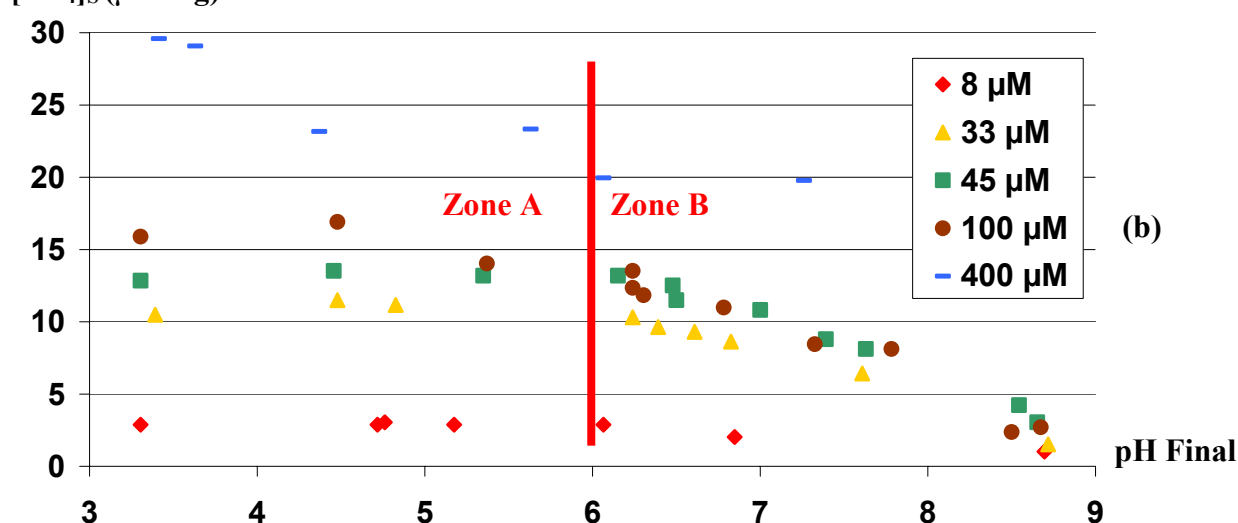


Figure 38: tracé en fonction du pH du pourcentage (a) et de la quantité (b) d'ions phosphate adsorbés ($[\text{PO}_4]_{\text{S}}$) sur le corindon (2,5 g/l, 0,01 M NaCl), pour différentes concentrations aqueuses initiales ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$) et à différents temps de réaction (t_R)⁴⁰.

L'adsorption des ions phosphate en fonction du pH ou de $[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$ est dépendante de la spéciation aqueuse de l'ion phosphate et du degré de protonation (ou déprotonation) des groupes fonctionnels surfaciques¹³⁶. La diminution de l'adsorption des ions phosphate sur le corindon dans la zone B lorsque le pH augmente (figure 38) s'explique en partie par le fait que l'espèce aqueuse prédominante bascule de H_2PO_4^- vers HPO_4^{2-} (voir figure 33). L'adsorption de cette dernière espèce est défavorisée aussi bien en ce qui concerne l'attraction électrostatique (la surface étant chargée positivement sur cette plage de pH) qu'en ce qui concerne la formation de liaisons hydrogène avec les hydroxyles de surface¹³⁵. En effet, il y a un hydrogène de moins dans l'espèce HPO_4^{2-} que dans H_2PO_4^- .

Le point isoélectrique (PIE) des colloïdes de corindon en l'absence d'ion phosphate, c'est-à-dire le pH auquel la somme des charges électriques à la surface du corindon est nulle, est mesuré par zétamétrie comme étant égal à pH 8,2 (figure 39).

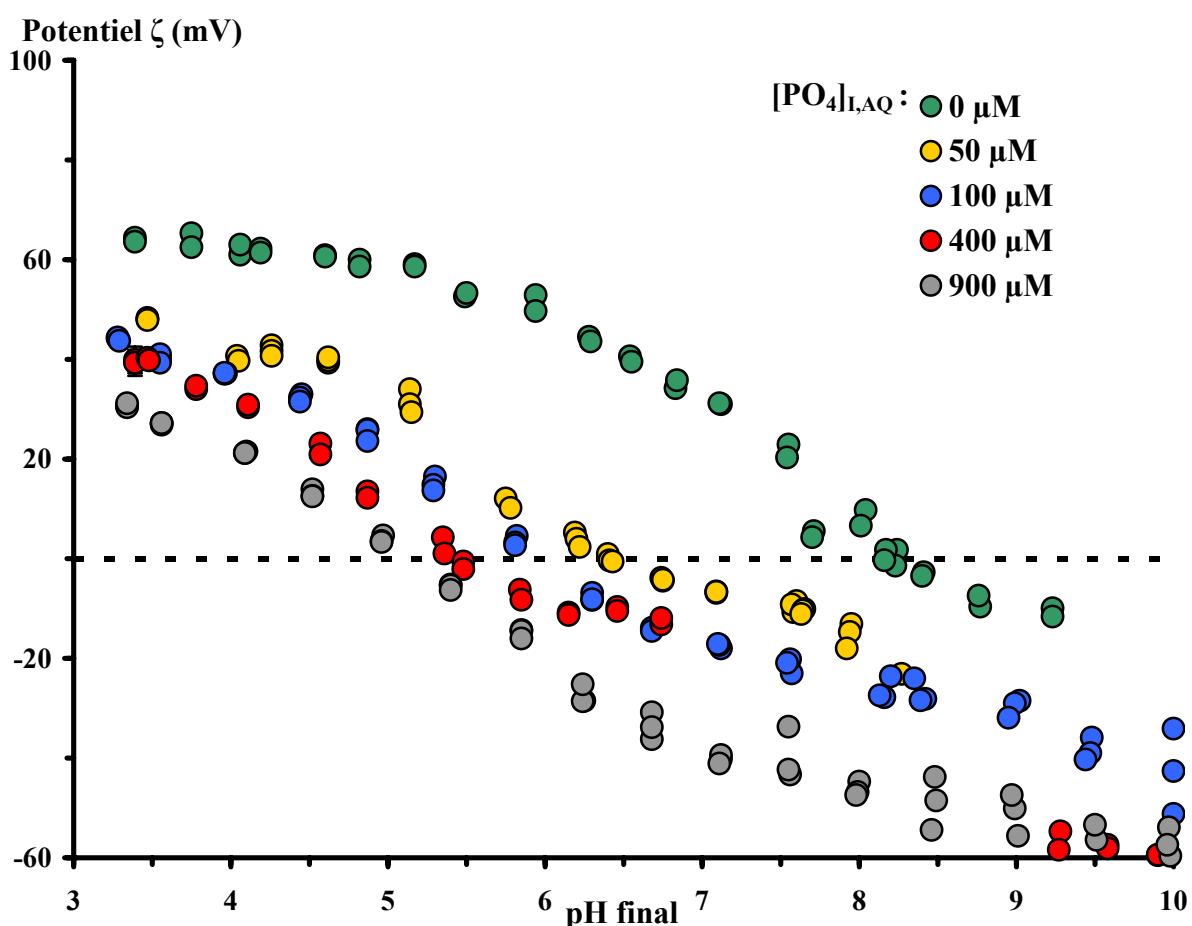


Figure 39 : tracé en fonction du pH du potentiel ζ de colloïdes de corindon dans une suspension à 0,01 M NaCl, pour différentes concentrations aqueuses initiales en ions phosphate ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$)⁴⁰.

La diminution de l'adsorption des ions phosphate dans la zone B est concomitante avec une décroissance de la protonation de la surface des colloïdes de corindon. Cette déprotonation de la surface peut affecter l'adsorption des ions phosphate de plusieurs manières :

- en diminuant les interactions électrostatiques exercées par la surface du corindon sur les anions phosphate,
- en réduisant la formation sur la surface de complexes de sphère externe de l'ion phosphate, pouvant se transformer progressivement en complexes de sphère interne ¹³⁶,
- en changeant la spéciation de surface du corindon, passant de sites d'adsorption très réactifs chargés positivement à des sites neutres moins réactifs ¹⁵⁹.

La figure 39 montre également qu'une augmentation de la concentration initiale en ions phosphate diminue la valeur du PIE des colloïdes de corindon. Il semble donc que les ions phosphate influencent le potentiel de surface dans les suspensions de corindon colloïdal, et qu'ils modifient l'environnement de coordination des groupements aluminol des colloïdes de corindon. En fait, la formation de complexes de sphère externe d'ions phosphate peut diminuer le potentiel ζ . Cependant, seule la formation de complexes de sphère interne, i.e. d'espèces présentes dans la couche de Stern de la double couche, conduit à des changements de signe du potentiel ζ et à des déplacements de la valeur du PIE. Ainsi, l'adsorption des ions phosphate sur des surfaces de corindon chargées négativement (par exemple, à des valeurs de pH supérieures à 6,3 et à des concentrations aqueuses initiales en ion phosphate supérieures à 100 μM), et le changement de signe du potentiel ζ (par exemple, entre pH de 5,1 et 8,2 pour une concentration initiale en ions phosphate de 900 μM) tend à prouver la formation d'espèces de surface en sphère interne sur une large gamme de pH. En conclusion, le déplacement du point isoélectrique du corindon montre le caractère chimisorbé des ions phosphate sur le corindon. Il est à noter qu'à forte concentration en ion phosphate des suspensions, le PIE mesuré correspond à celui du phosphate d'aluminium (figure 39).

À partir de cette étude, nous nous sommes focalisés sur les pH acides :

- où la charge de surface positive et la dissolution de l'alumine peuvent favoriser différents mécanismes d'adsorption, i.e. la formation de complexes de sphère interne (CSI), de complexes de sphère externe (CSE) et de précipités de surface de phosphate d'aluminium,
- où le pourcentage d'adsorption est maximal, indépendant du pH ($\text{pH} < 6$), et décroît avec la concentration aqueuse en P (ce qui indique plusieurs mécanismes/sites d'adsorption).

L'étude a été réalisée à un pH de 3,3 pour lequel la modification de l'alumine se limite à une hydratation de surface qui s'apparente à une boehmitisation ou bayeritisation de surface. On s'est ainsi placé dans des conditions optimales pour l'étude des mécanismes d'adsorption des ions phosphate en milieu acide.

4.2 Adsorption macroscopique de l'ion phosphate à pH 3,3.

La courbe d'adsorption des ions phosphate en fonction du temps présente deux pentes distinctes et peut ainsi être divisée en deux zones (figure 40), ce qui est observable dans d'autres études de rétention d'anions sur des oxydes de fer et d'aluminium^{136 159 160}.

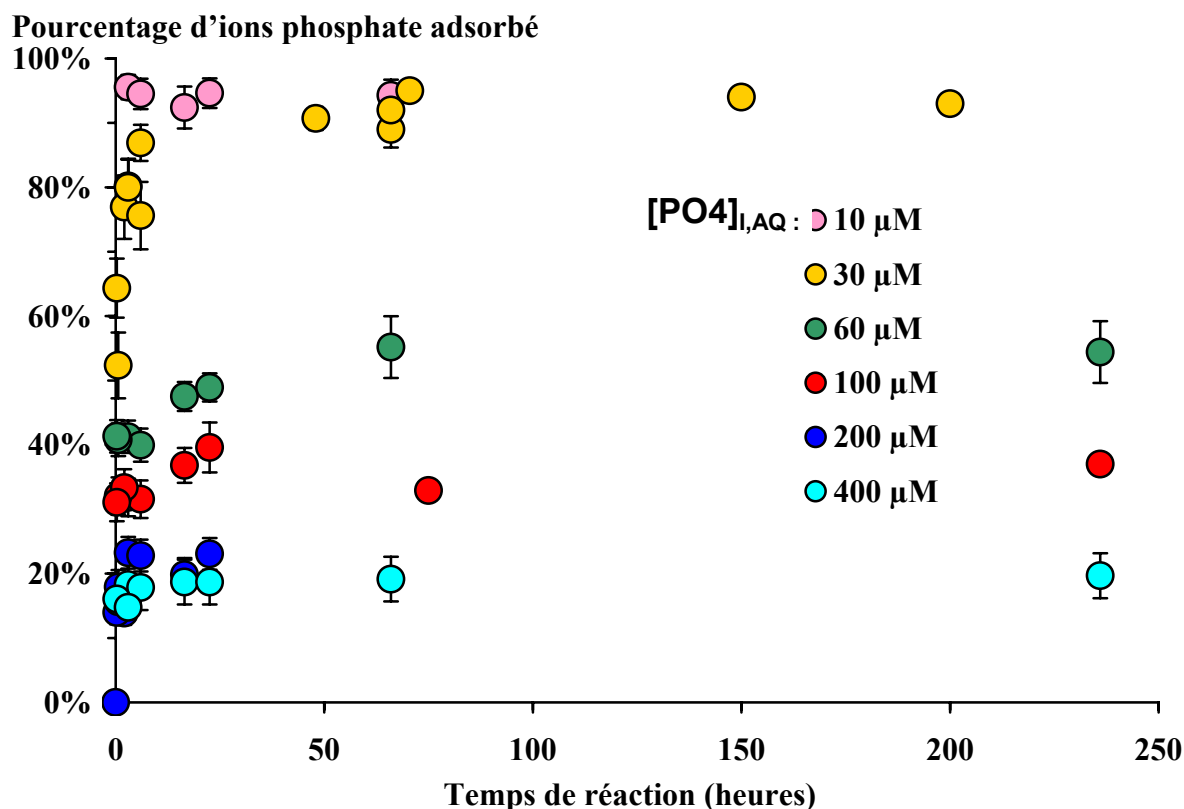


Figure 40 : tracé en fonction du temps du pourcentage d'ions phosphate adsorbés sur le corindon (2,5 g/L, 0,01 M NaCl) à pH 3,3, pour des séries réalisées à différentes concentrations aqueuses initiales en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$). Chaque point est issu d'une expérience en réacteur fermé effectuée pour un temps de réaction donné (t_R) et avec une concentration initiale en ions phosphate donnée ($[PO_4]_{I,AQ}$).

Dans la première zone, correspondant environ à la première heure, l'adsorption des ions phosphate est rapide et atteint environ 90% de la quantité totale d'ions phosphate adsorbés. Ceci suggère la présence d'un processus rapide d'échange ionique ou d'échange de ligands avec des sites de surface¹⁵⁹.

Dans la seconde zone, suite à ce processus rapide (après la première heure), l'adsorption d'ions phosphate continue mais beaucoup plus lentement, durant des heures voire quelques jours. Ceci peut être dû à la diminution des sites d'adsorption disponibles¹⁵⁹, ou à un phénomène de diffusion¹⁶⁰, et/ou à un processus secondaire comme une précipitation de surface ou une réorganisation structurale de la surface.

Les séries de données expérimentales sur la cinétique d'adsorption des ions phosphate ont été confrontées avec différents modèles cinétiques dont les modèles d'Elovich, de diffusion intra-particulaire et de pseudo second ordre ¹⁶¹. Les meilleurs ajustements (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99) sont obtenus avec l'équation du pseudo second ordre ¹⁶² en traitant les données sous la forme t/q_t en fonction de t . La forme linéaire de l'équation du pseudo second ordre est la suivante :

$t/q_t = 1/kq_e^2 + t/q_e$
Équation 17

où k est une constante de vitesse d'adsorption en $\text{g.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, et q_t et q_e sont les quantités adsorbées sur la surface respectivement à un temps t et à l'équilibre, en mol.g^{-1} . Les résultats de l'ajustement utilisant l'équation 17 sont reportés sur la figure 41.

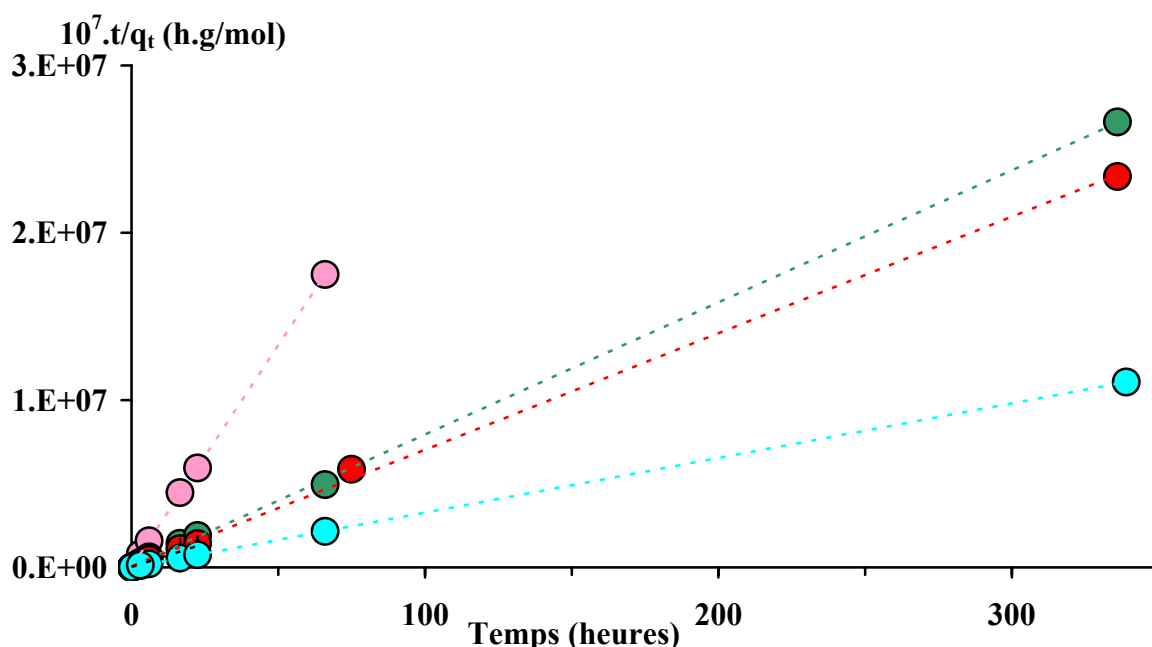


Figure 41 : Valeurs du rapport t/q_t , où q_t est la quantité d'ion phosphate adsorbé dans des suspensions colloïdales de corindon à pH 3,3 (0,01M NaCl), en fonction du temps. Les données expérimentales sont reportées dans la figure 40.

Le fait que les données se conforment à ce modèle appuie l'hypothèse que les ions phosphate ont tendance à se chimisorber sur le corindon. Les valeurs des paramètres modèles q_e et k sont reportées sur la figure 42.

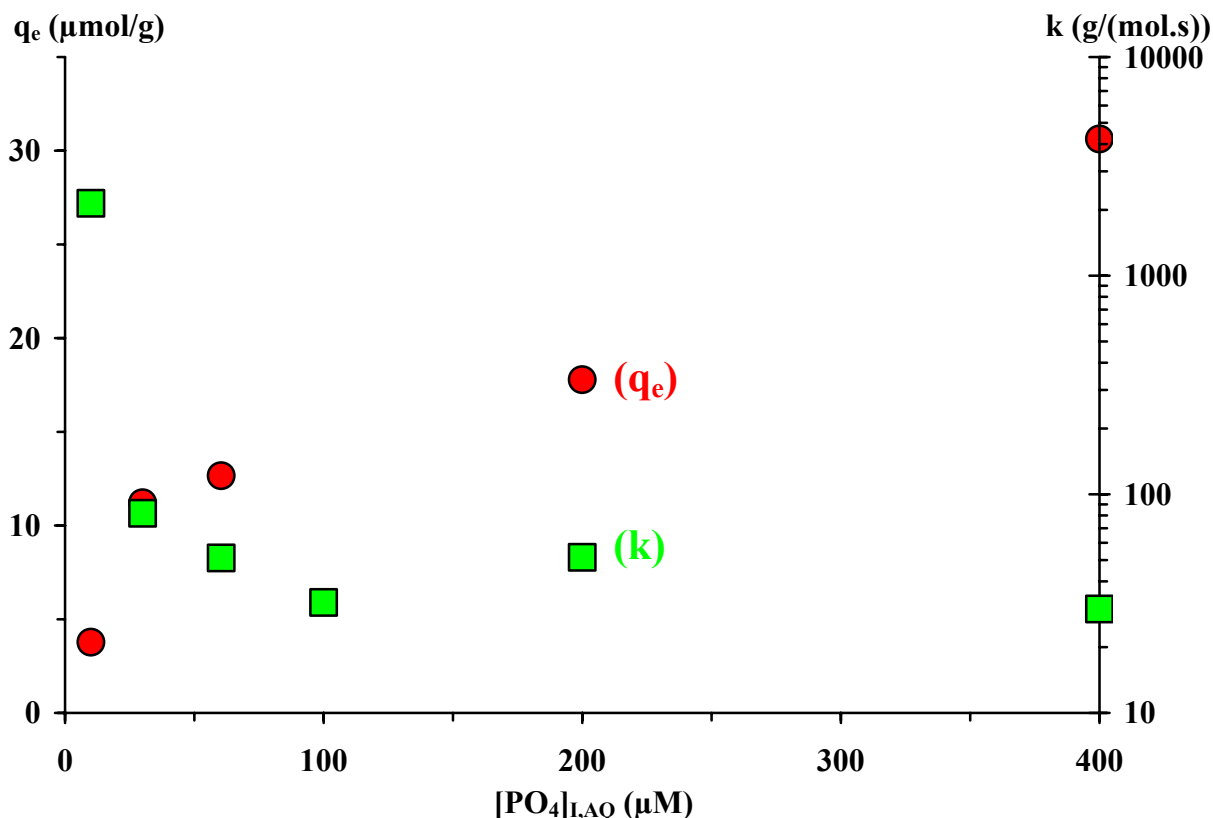


Figure 42 : valeurs de la capacité d'adsorption q_e (ronds rouges), et de la constante de vitesse d'adsorption k (carrés verts), en fonction de la concentration aqueuse initiale de phosphate de suspensions colloïdales de corindon à pH 3,3. Les valeurs ont été obtenues en appliquant l'équation du pseudo-second ordre aux données cinétiques de l'adsorption du phosphate reportées dans la figure 40

L'augmentation de la valeur de la capacité d'adsorption q_e avec la concentration aqueuse initiale du phosphate dans les suspensions colloïdales confirme que l'adsorption n'est pas limitée par la saturation d'un nombre limité de sites hautement réactifs sur le corindon. Les courbes de q_e et de k font ressortir deux zones distinctes :

- pour $[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}} < 50 \mu\text{M}$, lorsque la concentration en ions phosphate augmente, k décroît brutalement (de 2000 à $50 \text{ g.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et q_e s'accroît rapidement ;
- pour $[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}} > 50 \mu\text{M}$, lorsque la concentration en ions phosphate augmente, k atteint une valeur plateau (environ $20 \text{ g.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), tandis que q_e croît plus lentement et de façon linéaire.

Ces changements de comportement indiquent la présence de différents sites d'adsorption et/ou de différentes réactions de chimisorption. La précipitation a également été envisagée, mais les calculs effectués avec le logiciel CHESS montrent que les solutions expérimentales restent sous-saturées vis-à-vis de la berlinite, AlPO_4 (figure 43).

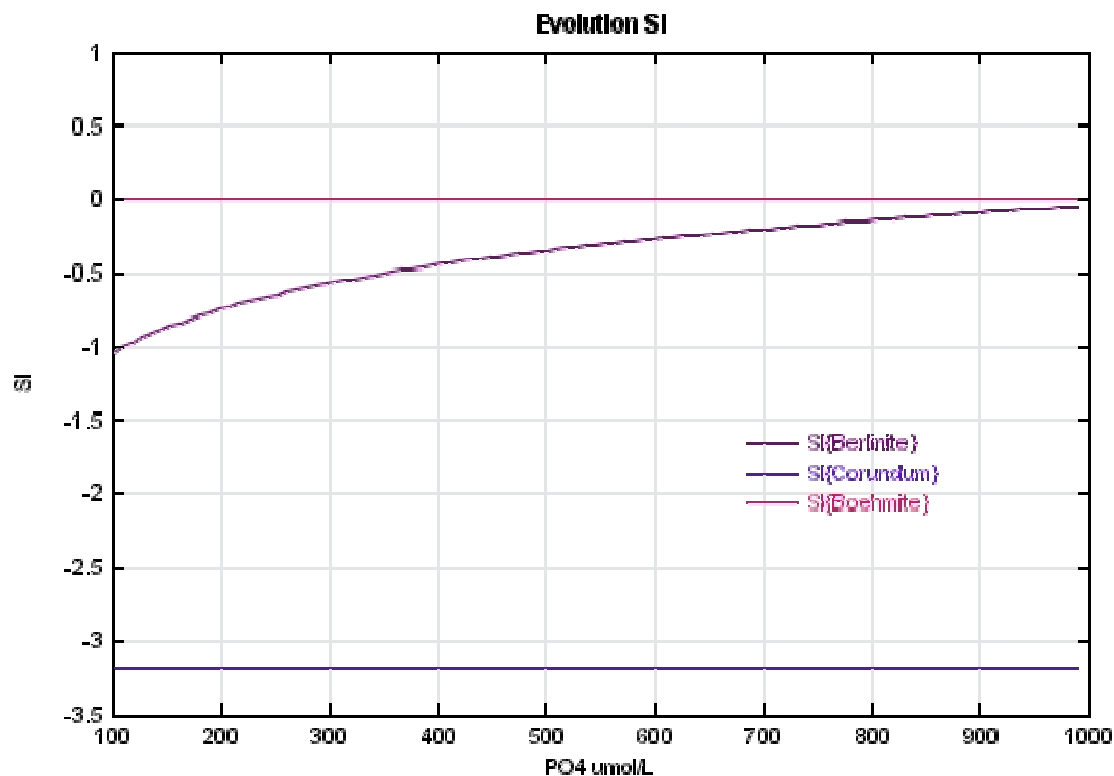


Figure 43: évolution des indices de saturation des minéraux Berlinite, Corindon et Boehmite en fonction de l'ajout de PO_4 . La concentration est aluminium est contrôlée par l'équilibre vis à vis de la Boehmite

En comparant les isothermes d'adsorption de l'ion phosphate (figure 44) avec les valeurs de q_e , il apparaît que l'adsorption est proche de l'équilibre au bout de 3 jours. En appliquant les équations de Langmuir et Freundlich¹⁶¹ aux données expérimentales, il ressort que l'isotherme de Freundlich ($R^2 > 0,99$) décrit le mieux l'adsorption des ions phosphate sur le corindon, pour des conditions proches de l'équilibre. Ceci tend à prouver que les sites de surface sont hétérogènes, et qu'il se produit un phénomène d'adsorption multi-sites et/ou multi-espèces.

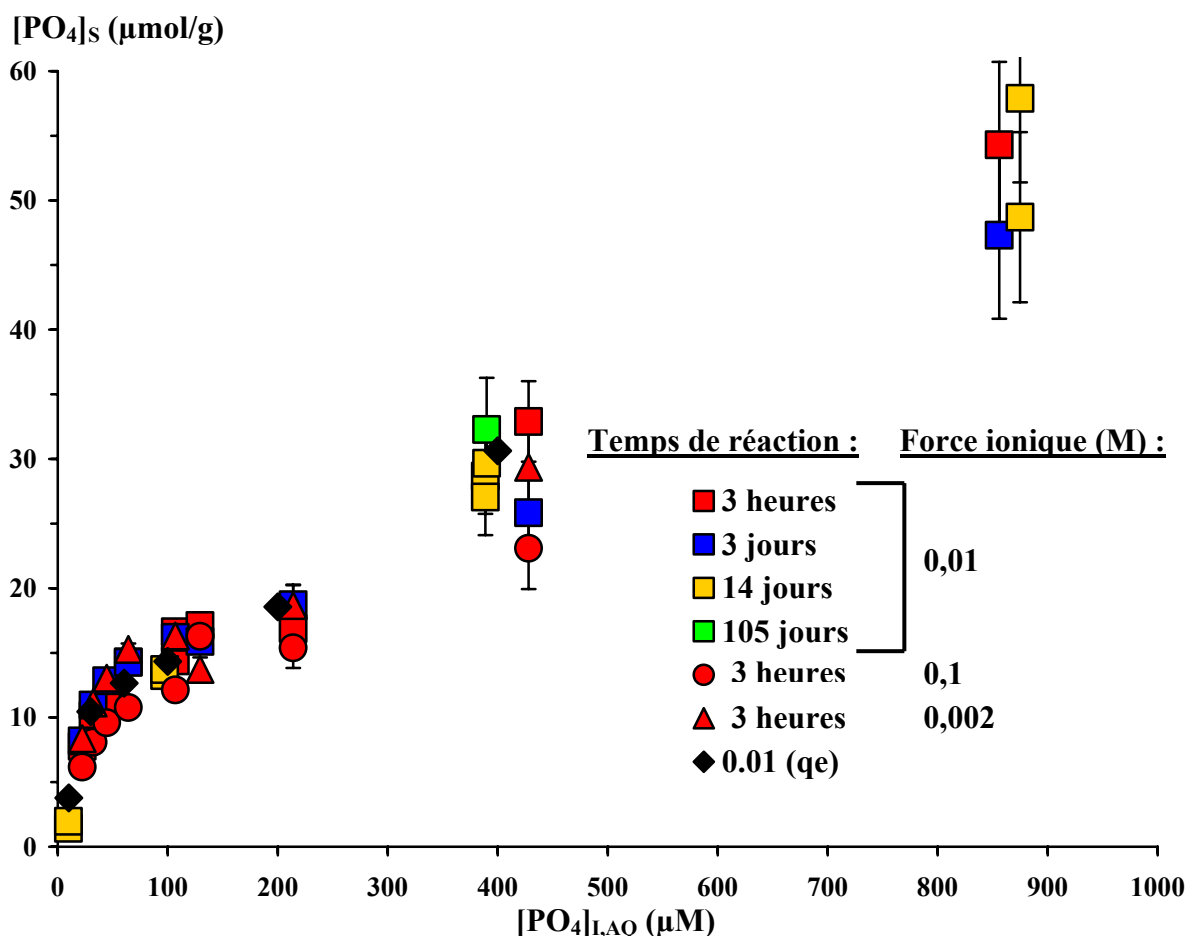


Figure 44 : isothermes d'adsorption montrant la quantité d'ions phosphate adsorbée sur des colloïdes de corindon en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$), pour des séries d'expériences réalisées à différentes forces ioniques (I) et temps de réaction (t_R).

La figure 40 montre que les valeurs les plus élevées des constantes de vitesse d'adsorption sont observées pour les capacités d'adsorption les plus basses ($q_e \leq 13$ μmol/g) et sont dépendantes de la concentration initiale en ions phosphate (≤ 60 μM). Les isothermes d'adsorption montrent qu'une diminution de la force ionique augmente légèrement l'adsorption de l'ion phosphate aux faibles concentrations (figure 44), ce qui est compatible avec la formation d'un complexe de sphère externe¹⁴³. Ainsi, les expériences suggèrent qu'aux faibles concentrations, l'adsorption des ions phosphate se fait principalement par des réactions d'échange de ligands à la surface du corindon, favorisées par l'attraction électrostatique des ions $H_2PO_4^-$ à des sites protonés et hautement réactifs.

En revanche, pour les concentrations $[PO_4]_{I,AQ}$ comprises entre 100 et 400 μM, les constantes de vitesse d'adsorption ont des valeurs faibles et sont indépendantes de la concentration en ion phosphate des solutions. Ceci suggère que l'adsorption de l'ion phosphate, allant crescendo avec l'augmentation de $[PO_4]_{I,AQ}$ dans le domaine 100 – 400 μM, est due à un processus lent et unique, comme la formation d'un précipité de surface ou bien la formation de complexes de surface sur des sites moins réactifs.

En conclusion, cette étude montre qu'à pH 3,3, les isothermes d'adsorption de l'ion phosphate sur le corindon sont conformes à l'isotherme de Freundlich et qu'il existe deux domaines de concentration en ion phosphate des suspensions qui présentent des cinétiques d'adsorption et des capacités maximales d'adsorption de l'ion phosphate sur le corindon qui sont différentes.

4.3 Dépendance du potentiel ζ du corindon vis-à-vis de l'adsorption des ions phosphate à pH 3,3.

La courbe de variation du potentiel ζ du corindon en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbée, ($[\text{PO}_4]_s$ en $\mu\text{mol} / \text{g}$), fait apparaître deux zones distinctes, présentant des relations linéaires différentes entre ζ et $[\text{PO}_4]_s$ (figure 45). Près de l'équilibre d'adsorption ($t_R = 3$ jours), une augmentation de la quantité de phosphate adsorbé entraîne une diminution rapide du potentiel ζ , pour des taux de recouvrement faibles de la surface du corindon par le phosphate (jusqu'à $\sim 18 \mu\text{mol/g}$). Par contre, une augmentation de la quantité de phosphate adsorbé n'a que peu d'influence aux taux de recouvrement élevés (de ~ 18 à $\sim 50 \mu\text{mol/g}$).

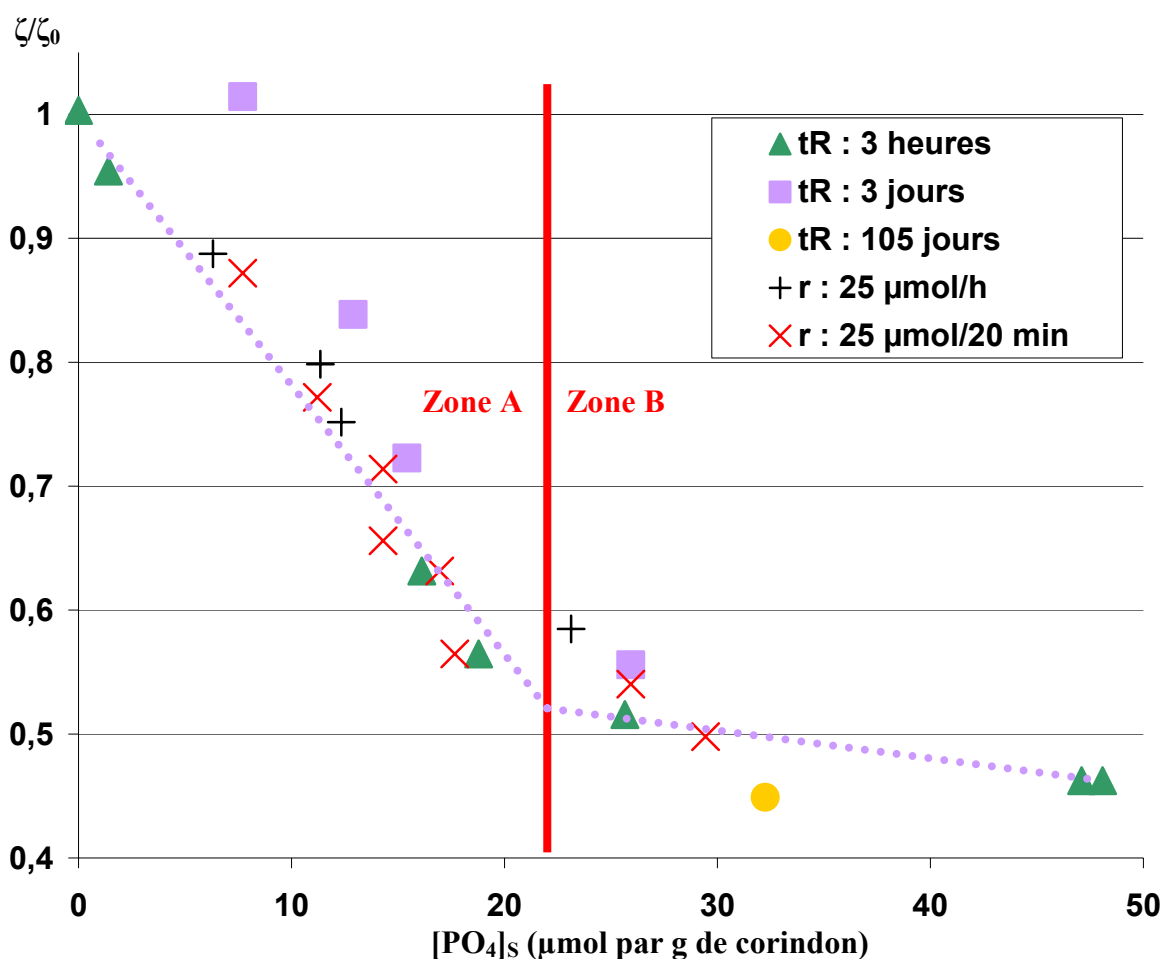


Figure 45 : variation relative du potentiel ζ de la surface du corindon en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbés ($[\text{PO}_4]_s$) à pH 3,3, pour des colloïdes de corindon en suspension dans 0,01M NaCl. Des séries ont été réalisées avec des temps de réaction (t_R) différents. D'autres séries ont été réalisées en ajoutant des ions phosphate à différentes vitesses (r) dans des suspensions pré-équilibrée 3 jours en l'absence d'ions phosphate. ζ_0 est le potentiel ζ des colloïdes de corindon en absence d'ions phosphate.

Aux faibles taux de recouvrement en phosphate de la surface, les réactions d'adsorption sont rapides. En effet, les points expérimentaux obtenus pour des ajouts rapides d'ions phosphate ($25 \mu\text{M}/\text{min}$) à des suspensions colloïdales (pré-équilibrées durant 3 jours en l'absence de phosphate) sont compatibles avec ceux obtenus par analyse de suspensions obtenues lors des expériences d'adsorption en réacteur fermé, pour un temps d'équilibrage

entre colloïdes et ion phosphate aqueux (t_R) de 3 jours. Pour toutes ces expériences, le tracé du potentiel ζ en fonction de $[\text{PO}_4]_S$ définit une seule droite. Seules les expériences en réacteurs fermés réalisées pour des temps de réaction courts ($t_R = 3$ heures) dévient de cette droite, ce qui suggère une réorganisation des hydroxyles à l'interface au cours du temps.

Par contre, pour les taux de recouvrement élevés, le potentiel ζ diminue lentement lorsque le temps de réaction entre le corindon et les ions phosphate augmente.

Ces variations linéaires du potentiel ζ (donc de la charge de surface) en fonction de la quantité de phosphate adsorbé, et le changement de pente observé, (figure 45) mettent en évidence deux types de réactions d'adsorption des ions phosphate, aux taux de recouvrement de la surface respectivement bas et élevés.

Le potentiel ζ et les données d'adsorption aux faibles taux de recouvrement suggèrent une réaction rapide d'échange de ligands avec des sites de surface forts (comme les groupements hydroxyles mono coordonnés, AlOH). Cet échange réduit fortement la charge de surface du corindon, et serait favorisée par l'attraction électrostatique des ions H_2PO_4^- (voir tableau 13 réaction 1). Cette dernière hypothèse est suggérée par les données montrant un effet de la force ionique sur l'adsorption des ions phosphate, pour les taux de recouvrement faibles (figure 44). Les réactions possibles d'échange de ligands incluent la formation de complexes de sphère interne déprotonés, d'espèces binucléaires monodentées ou bidentées (respectivement réactions 2 et 3 du tableau 13), et de complexes protonés d'ions phosphate en sphère interne (tableau 13, réaction 4 et 5).

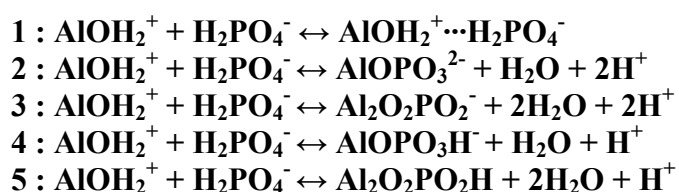


Tableau 13 : équations chimiques traduisant les réactions pouvant se produire à l'interface entre le corindon et les ions phosphate.

La diminution de la charge de surface au cours du processus d'adsorption pourrait diminuer l'attraction électrostatique exercée par la surface sur les ions phosphate et ainsi défavoriser la formation de complexes de sphère externes. Les données issues de la mesure du potentiel ζ suggèrent également que l'adsorption des ions phosphate se produit sur une interface se réorganisant structurellement à un temps de réaction court. Les changements dans la nature des hydroxyles de surface avec le temps de réaction étant d'un intérêt majeur dans les études d'adsorption, ils ont été suivis *in situ* à l'aide d'un spectroscope IRTF-RTA. Le changement de pente dans la courbe de variation du potentiel ζ peut être interprété par :

- la formation de complexe de l'ion phosphate de sphère interne sur des sites de surface moins réactifs, et/ou
- un changement majeur des processus d'adsorption à cause de la saturation des sites mono-coordonnés.

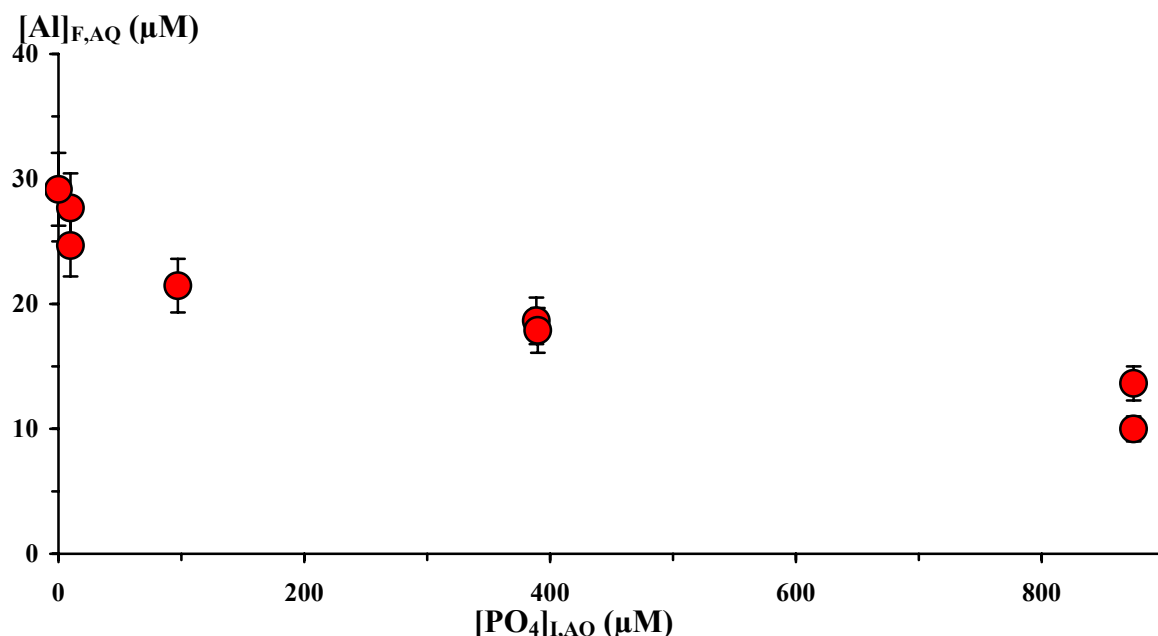


Figure 46 : concentration aqueuse finale de l'aluminium ($[Al]_{F,AQ}$) en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$) de suspensions colloïdales de corindon à pH 3,3, pour les expériences réalisées avec un temps d'équilibration de 14 jours.

En particulier, la formation croissante de précipités de surface de phosphates d'aluminium avec $[PO_4]_s$ apporterait à la surface des charges négatives plus faibles que celles des réactions 2-5 du tableau 13, parce que l'adsorption multicouches des ions phosphate et Al n'induit pas de changements drastiques des propriétés de la surface¹³⁴. La charge de surface devrait avec le temps s'approcher de la charge de surface d' $AlPO_4(s)$. Ceci est compatible avec la décroissance du potentiel ζ qui est observée lorsque le temps de réaction entre le corindon et l'ion phosphate augmente, pour des taux de recouvrement élevés (figure 45). L'hypothèse d'une précipitation de surface est également compatible avec les données montrant que la concentration finale en aluminium dissout des suspensions décroît avec la concentration en $[PO_4]_s$ (figure 46). Ce fait pourrait cependant être expliqué par une diminution de la vitesse de dissolution du corindon, due aux complexes formés par les ions phosphate sur la surface qui pourraient bloquer les sites de surface actifs lors de la dissolution¹⁴². Là encore, les expériences IRTF-RTA *in situ* sont nécessaires pour obtenir des informations sur la structure des espèces adsorbées, et décrire leur évolution en fonction du temps au cours des processus d'adsorption des ions phosphate.

En conclusion, les courbes de zétamétrie, reportant la valeur de ζ en fonction de la quantité de phosphate adsorbée, comportent une rupture de pente et font apparaître deux grands types de mécanismes d'adsorption dépendant du taux de recouvrement en PO_4 de la surface. La première pente, la plus abrupte, relative à des taux de recouvrement faibles, correspondrait à l'adsorption des ions phosphate via des réactions de complexation de surface se produisant à des sites réactifs $AlOH_2^+$ présents en quantité limitée sur le corindon. La pente plus douce obtenue pour un taux de recouvrement élevé correspondrait à un phénomène de précipitation de surface.

5 Expériences IRTF-RTA *in situ*

Les spectres IRTF RTA obtenus en ajoutant de faibles concentrations en ions phosphate ($[\text{PO}_4]_{\text{L,AQ}} < 50 \mu\text{M}$) à un électrolyte en contact avec une couche de colloïdes de corindon à pH 3,3 montrent une absorbance, dans la région comprise entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , qui est faible et difficile à analyser.

La figure 47 regroupe des spectres IRTF RTA d'une couche de colloïdes de corindon en contact avec $0,01 \text{ M NaCl}$ à pH 3,3. Ces spectres ont été acquis à différents temps et avec différentes concentrations aqueuses en ions phosphate : après 3 heures d'équilibration corindon-électrolyte, la concentration totale en ions phosphate dans l'électrolyte a été portée à $50 \mu\text{M}$, puis à $100 \mu\text{M}$ (après 3 autres heures). Les spectres obtenus sont très différents de ceux de H_2PO_4^- , dont les vibrations dues aux elongations des liaisons P-O donnent des bandes ν_3 bien résolues à 1159 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} et 940 cm^{-1} (voir tableau 12 page 80).

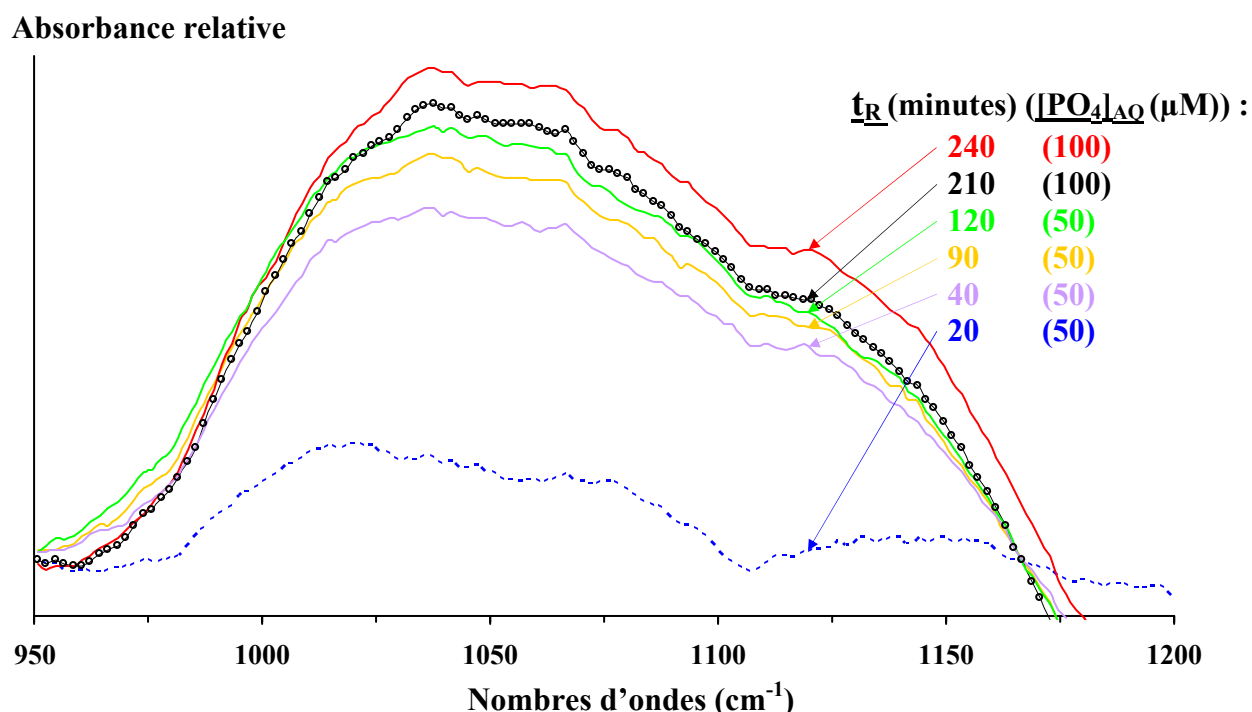


Figure 47 : spectres IRTF RTA acquis *in situ* au cours de l'adsorption d'ions phosphate sur une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans $0,01 \text{ M NaCl}$ à pH 3,3. La figure regroupe des spectres obtenus à différents temps (t_R), en augmentant la concentration aqueuse en ions phosphate ($[\text{PO}_4]_{\text{L,AQ}}$) de la solution au contact des colloïdes. La couche de colloïdes a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.

L'absorbance apparaissant sur la figure 47 est liée à l'adsorption des ions phosphate. Elle croît avec une augmentation du temps de réaction ou de la concentration en ions phosphate. Son allure change également avec le temps de réaction (pour $[\text{PO}_4]_{\text{L,AQ}} = 50 \mu\text{M}$) et la concentration aqueuse en ions phosphate (qui passe de $50 \mu\text{M}$ à $100 \mu\text{M}$). La décomposition des spectres suggère que les larges bandes sont dues à la contribution de multiples bandes de vibrations P-O et OH, qui se trouvent aux temps de réaction courts à 1012 cm^{-1} , $1038\text{-}1045 \text{ cm}^{-1}$, 1077 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} et 1154 cm^{-1} (figure 48).

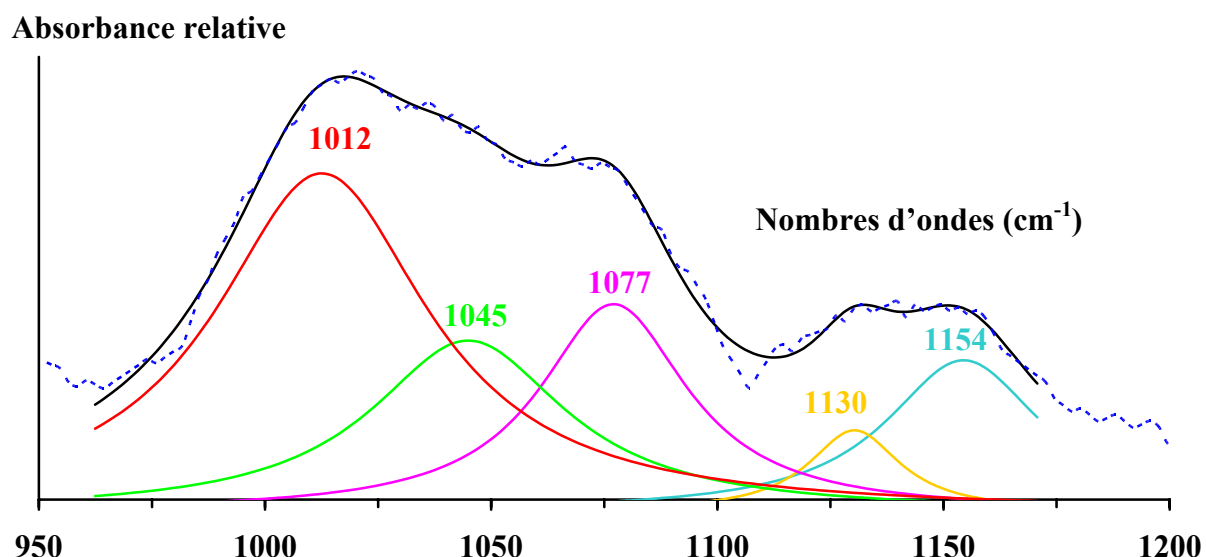


Figure 48 : décomposition du spectre IRTF RTA enregistré après 20 minutes de contact entre une solution 0,01M NaCl, à concentration initiale en ion phosphate de 50 μ M, et une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans 0,01M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.

La contribution relative des bandes à 1033 cm^{-1} et 1137 cm^{-1} à l'absorbance totale est forte, dans le cas des spectres obtenus pour les concentrations aqueuses en ions phosphate les plus élevées et les temps les plus longs. Sur ces spectres, une bande de forte intensité à 1084 cm^{-1} et une bande d'intensité plus faible à 1009 cm^{-1} ont également été mises en évidence (figure 49). Il faut souligner que les bandes à 1077 cm^{-1} et à 1154 cm^{-1} , observables sur la figure 48, ne peuvent être attribuées à H_2PO_4^- aqueux, dont la concentration est inférieure à la limite de détection de l'appareil IRTF RTA pour cette espèce (qui est de 800 μ M).

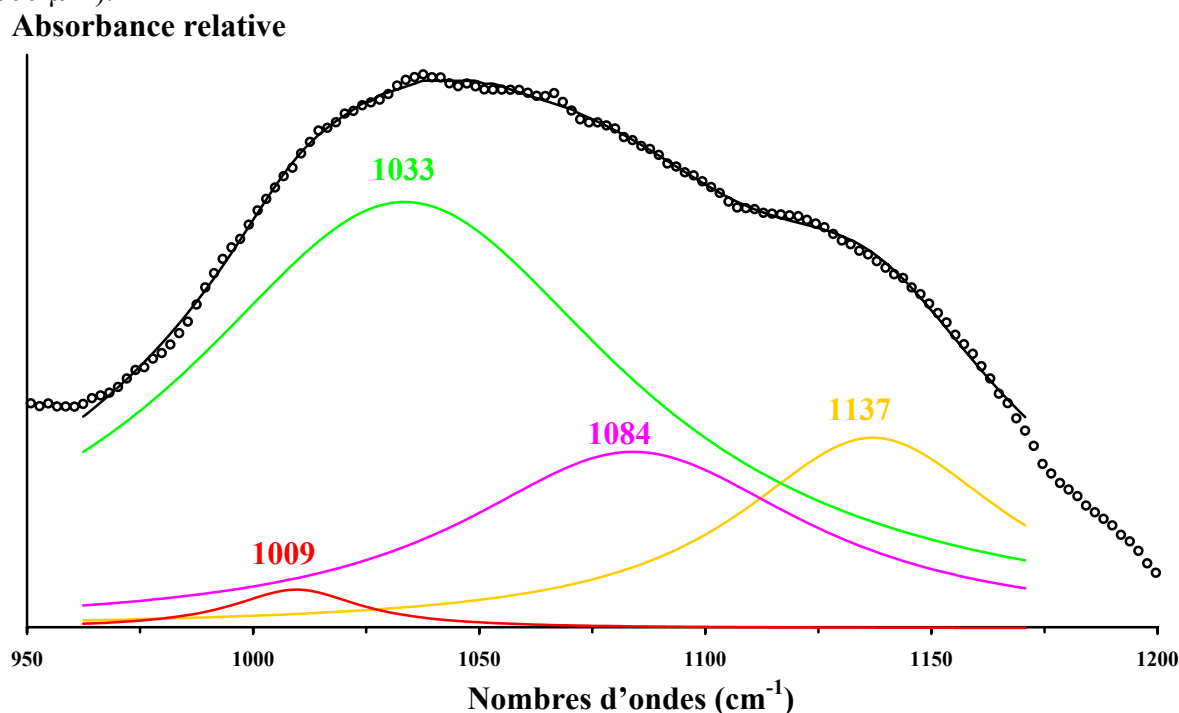


Figure 49 : décomposition du spectre IRTF RTA enregistré après 210 minutes de contact entre une solution 0,01M NaCl à concentration initiale en ion phosphate de 100 μ M et une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans 0,01M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.

L'attribution des bandes dans la région 1000-1080 cm^{-1} à des espèces de surface bien définies n'est pas évidente.

D'une part, les bandes peuvent être seulement attribuées aux vibrations de déformation OH, parce que leurs positions correspondent à celles reportées pour la Bayerite ou la Boehmite (tableau 6 page 62) ou ont été observées dans nos expériences faites en l'absence d'ions phosphate (Chapitre 2). Ces dernières, réalisées uniquement avec des couches de colloïdes d'alumine en contact avec une solution 0,01M NaCl à pH 3,3, laissent apparaître des bandes à 1008 cm^{-1} et 1037 cm^{-1} (figure 30 page 61). Les variations de l'intensité de ces bandes (à 1010 cm^{-1}) et de leurs positions (glissement de 1077 cm^{-1} vers 1084 cm^{-1} et de 1045 cm^{-1} vers 1033 cm^{-1}) observables sur la figure 13 (b) et (c) suggèrent que l'adsorption des ions phosphate induit une réorganisation structurale des hydroxyles de surface. La diminution de la charge de surface avec l'adsorption des ions phosphate (figure 45 page 90) pourrait induire un transfert de proton vers les sites de surface Al_2O , conduisant à des espèces de surface Al_2OH et favorisant ainsi l'hydratation de la surface.

D'autre part, en plus des bandes OH, il ne faut pas exclure la contribution des vibrations d'élongation P-O des ions phosphate adsorbés. Les bandes à 1077 cm^{-1} et à 1157 cm^{-1} pourraient être attribuées à des complexes d'ions phosphate de sphère externe se formant à des temps de réaction courts. De plus, les variations dans la position des bandes (glissement de 1077 cm^{-1} vers 1084 cm^{-1} et de 1045 cm^{-1} vers 1033 cm^{-1}) et dans leurs intensités, observées sur la figure 48 et la figure 49, pourraient être attribuées à la formation de complexes de sphère interne. En effet, la position des bandes du mode d'élongation P-O des complexes de surface phosphatés, de même que la structure de ceux-ci, sont fortement dépendantes du recouvrement de la surface et de la concentration en ions phosphate dans la solution^{137 144}.

Ainsi, plusieurs questions restent en suspens car les espèces phosphatées présentes à la surface du corindon montrent des bandes d'absorption peu intenses et mal définies. Contrairement à celles présentes avec les oxydes de fer, les bandes de vibration O-H des hydroxyles de surface recouvrent grandement celles d'élongation P-O dans la région 1000-1080 cm^{-1} . Par contre, les bandes d'adsorption à 1130-1137 cm^{-1} , dont les intensités relatives augmentent avec $[\text{PO}_4]_{\text{LAQ}}$ (figure 47), sont caractéristiques des ions phosphate adsorbés sur le corindon à forte concentration.

La mise en contact d'une solution, à concentration initiale en phosphate de 200 μM , avec une surface de colloïdes de corindon pré équilibrée 3 heures dans un électrolyte à pH 3,3 fait apparaître une augmentation de l'absorbance au cours du temps ($t_R = 10$ heures) dans la région 1000-1200 cm^{-1} (figure 50).

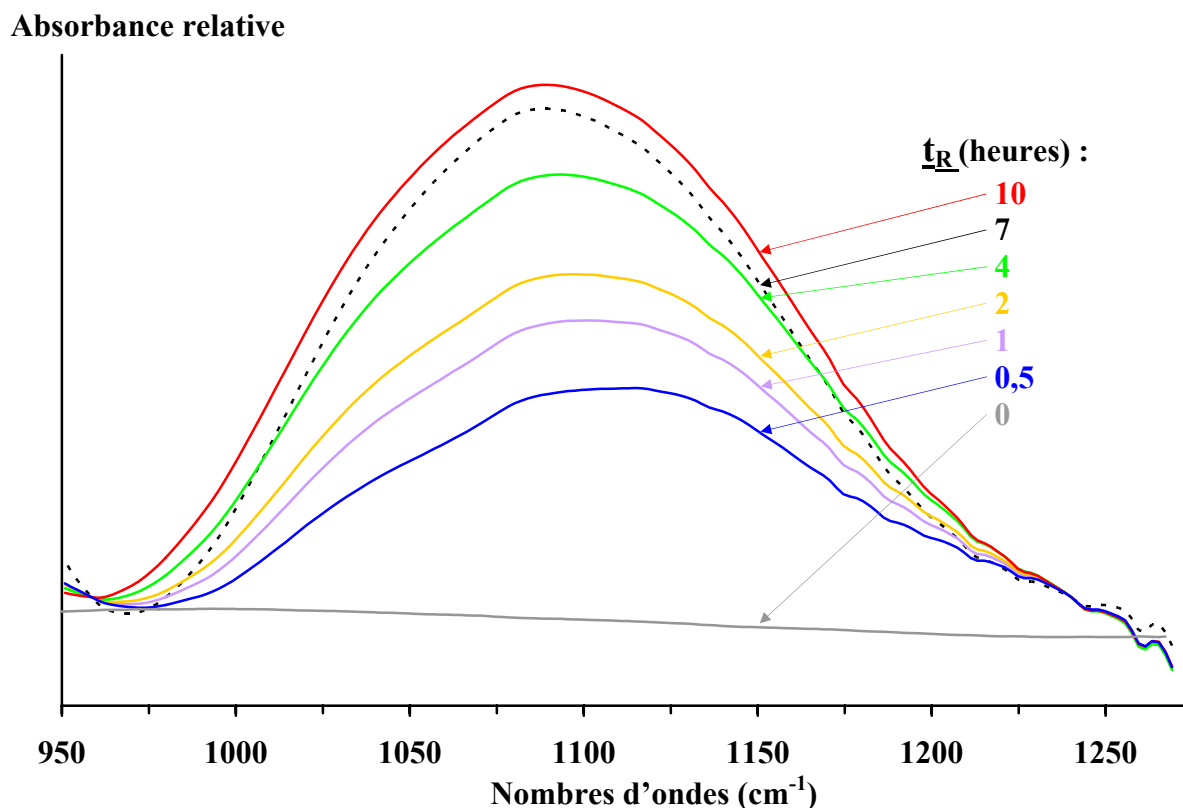


Figure 50 : spectres IRTF RTA acquis *in situ* au cours de l'adsorption d'ions phosphate (200 μM) sur des couches de colloïdes de corindon pré équilibrées 3 heures dans 0,01M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.

La décomposition des spectres montre que les mêmes bandes à 1032 cm^{-1} , 1082 cm^{-1} et 1131 cm^{-1} contribuent à l'absorbance, quel que soit le temps de réaction (figure 51). Seule la proportion relative entre la bande à 1131 cm^{-1} et les deux autres varie avec le temps de réaction, cette bande ayant la plus forte intensité. Cette expérience confirme que l'intensité relative de la bande aux alentours de 1130 cm^{-1} augmente avec $[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$, et que sa position est caractéristique de la vibration d'élongation P-O pour les ions phosphate adsorbés aux concentrations élevées.

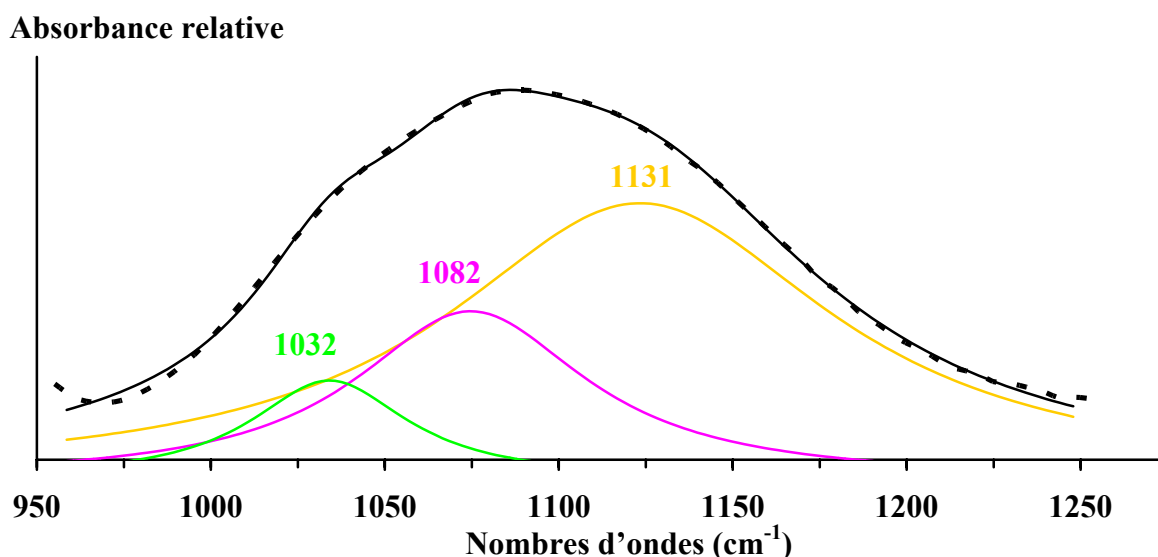


Figure 51 : décomposition du spectre IRTF RTA enregistré après 7 heures de contact entre une solution 0,01M NaCl, à concentration initiale en phosphate de 200 μ M, et une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans 0,01 M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.

Parce que cette intensité augmente avec la concentration en ions phosphate de la solution et avec le temps de réaction, alors que sa position est insensible à la valeur de $[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}}$ (à l'inverse des complexes de surface), les bandes à 1130-1137 cm^{-1} sont attribuées aux elongations des liaisons P-O de précipités de surface de phosphate d'aluminium. De plus, cette position est cohérente avec des études publiées montrant la formation de précipités de surface d' AlPO_4 . Il a observé, dans le cas d'ions phosphate adsorbés sur des gels d'alumine, la présence de bandes d'absorption dues aux vibrations d'elongation P-O à des positions de 1130-1140 cm^{-1} (forte bande) et 1040-1050 cm^{-1} (petit pic) qui sont proches de celles des précipités de phosphate d'aluminium¹²². De même, il a été rapporté que des spectres IRTF de suspensions de γ -alumine, contenant un excès d'ions phosphate, montrent des caractéristiques en accord avec celles présentées par $\text{AlPO}_4(\text{s})$ (forte bande ν_3 à $\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$ et bande ν_1 plus faible à 900 cm^{-1}) et différent des spectres obtenus avec de faibles concentrations en ions phosphate^{147 163}. Ils ont interprété les résultats IR par la formation rapide de complexes de surface suivie par la transformation (à des rapports PO_4/AlOH élevés) de la phase d'alumine en une phase secondaire correspondant à un précipité de phosphate d'aluminium dont la vitesse de formation dépend du rapport entre la concentration en ions (PO_4) et la quantité de AlOH . Les caractéristiques des spectres IRTF RTA décrites ici montrent également que les ions phosphate sont adsorbés sur le corindon, pour des taux de recouvrement élevés, via la formation rapide de précipités de surface de phosphate d'aluminium, qui suit la formation de complexes de surface. Ce phénomène continue tout au long de la dissolution des colloïdes.

6 Conclusion

Cette étude montre qu'en utilisant des expériences traditionnelles en réacteur fermé, des mesures du potentiel ζ et la spectroscopie *in situ* IRTF RTA, il est possible d'obtenir des informations sur la nature des espèces de surface se formant à pH acide sur le corindon en présence d'ions phosphate tout au long du processus d'adsorption.

L'adsorption se produit principalement par chimisorption car elle déplace la valeur du point isoélectrique de l'alumine (8,2) vers des pH plus faibles. À pH acide, le pourcentage d'adsorption est maximal, indépendant du pH ($\text{pH} < 6$), et décroît avec la concentration aqueuse en P ce qui indique plusieurs mécanismes et / ou sites d'adsorption. Les diverses méthodes utilisées permettent de conclure que les ions phosphate s'adsorbent sur le corindon à pH acide (3,3) par une combinaison de réactions de complexation de surface et de précipitation de surface, dont la contribution relative dépend du taux de recouvrement de la surface par les ions phosphate et du temps de contact corindon / solution.

À faible taux de recouvrement de la surface (à des concentrations de phosphate en solution $< 100\mu\text{M}$), l'adsorption des ions phosphate par des réactions d'échange de ligands de surface à des sites hydroxyles mono-coordonnés, et par la formation de CSE, est accréditée par les résultats expérimentaux, à savoir :

- l'augmentation de l'adsorption quand la force ionique augmente,
- la décroissance forte et linéaire du potentiel ζ avec la concentration de phosphate à la surface,
- la décroissance des constantes de vitesse d'adsorption avec la concentration surfacique en phosphate, du fait d'une diminution des sites AlOH disponibles.

Des informations sur la cinétique des réactions de complexation de surface ont été obtenues en confrontant les variations de potentiel ζ et les spectres IRTF RTA de l'interface corindon/solution. La réorganisation de l'interface due à l'hydratation de surface explique la variation du potentiel ζ avec le temps de contact colloïdes/solution. Ainsi, les réactions de complexation de surface des ions phosphate sont rapides, mais ont lieu sur une interface qui se réorganise au cours des premières heures de contact corindon/solution.

Par contre, à fort taux de recouvrement de la surface par les ions phosphate (à des concentrations de phosphate en solution $\geq 100\mu\text{M}$), les analyses IR de l'interface corindon / solution phosphatée montrent que l'adsorption continue sur plusieurs jours. L'absorbance dans la région $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ augmente avec le temps de contact corindon / solution phosphatée et la concentration aqueuse initiale des ions phosphate. Les spectres présentent une bande à 1137 cm^{-1} dont la position est proche de celles reportées pour la vibration d'élongation P-O de phases (éventuellement précipités de surface) type phosphate d'aluminium. La formation d'un précipité de surface est aussi compatible avec les résultats expérimentaux obtenus à fort taux de recouvrement de la surface par le phosphate : des constantes de vitesse d'adsorption faibles et une faible dépendance de la valeur de ζ vis-à-vis du temps de contact et de la concentration en phosphate. Les spectres IR montrent que la précipitation de surface s'accompagne de l'apparition de bandes d'absorption à des positions caractéristiques des vibrations de déformation O-H *i.e.* d'une réorganisation des groupements hydroxyles due à la diminution du potentiel et de la charge de surface. Ainsi, cette étude montre que l'interface corindon/solution phosphatée évolue durant de longues périodes, du fait de la formation de précipités de surface qui conduit à des réorganisations significatives des hydroxyles de surface et qui continue tout au long de la dissolution du corindon.

Chapitre 4.

**Étude de l'adsorption de l'ion
uranyle sur le corindon en présence
d'ions phosphate**

Contexte général

La migration de l'uranium dans un système naturel dépend fortement des conditions physico-chimiques du milieu : température, pH, Eh, concentrations et nature des ligands présents en solution et à la surface des minéraux ou colloïdes des roches et sols. En particulier, les anions tels que carbonate, phosphate, humate jouent un rôle crucial dans la migration/rétention de l'uranium dans des conditions oxydantes, où U est présent à l'état hexavalent sous forme de cation uranyle ou cation trans-dioxo (UO_2^{2+})¹⁶⁴. La structure de l'ion uranyle est linéaire, et la charge effective de l'atome d'uranium de $3,3 \pm 0,1$ est répartie dans le plan équatorial de la molécule où se produit la complexation de UO_2^{2+} ^{164 165}. Vis-à-vis des anions inorganiques prédominants dans les eaux naturelles, l'ion uranyle possède l'ordre d'affinité suivant : $\text{OH}^- \approx \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- \approx \text{Cl}^-$ ^{165 166}.

D'une part, U(VI) réagit avec de nombreux anions pour former des complexes de coordination stables en solution^{5 41 42}. Il est mobile sous forme de complexes carbonatés de l'ion uranyle dans les eaux marines et les eaux de nappe²¹⁶, et de complexes humate de l'ion uranyle dans les solutions des sols⁴³. La mobilité de U(VI) peut également augmenter de façon drastique¹⁶⁷ en présence de colloïdes inorganiques, lesquels possèdent une grande surface spécifique. Il peut s'adsorber sur ces colloïdes et être transporté dans les eaux naturelles sous forme de pseudo-colloïdes. De même, la formation d'oxydes d'uranyle hydratés métastables, amorphes ou microcristallins, observable dans des solutions où la concentration de l'ion uranyle est suffisamment élevée^{168 169 170}, peut favoriser la migration de U(VI) dans le cas d'oxydes de taille colloïdale,

D'autre part, U(VI) peut participer à la formation de complexes de surface avec les groupements hydroxyle présents à la surface des minéraux silicatés, des (hydr)oxydes d'aluminium ou de fer, et / ou à la formation de précipités de surface. Ces processus fixent l'ion uranyle sur les surfaces des minéraux constitutifs des roches et provoquent sa rétention^{53 54 55 56 57}. L'ion uranyle peut également être co-adsorbé avec les anions dissous (humate, phosphate, carbonate) pour former des complexes de surface ternaires sur les minéraux et / ou des précipités de surface^{13 14 15 16 64}. Il a été reporté que l'adsorption de U(VI) à la surface des argiles conduit à de forts enrichissements en U dans la zone organique des sols^{58 59}. Plusieurs études ont également mis en évidence de fortes accumulations en U(VI) dans les sols et sédiments riches en phosphate (e.g.^{57 60}). Sur le site du réacteur naturel de Bangombé, des processus de co-adsorption d'ions phosphate avec des ions uranyle dissous, probablement via un mécanisme de précipitation de phosphate ferrique à la surface des oxydes de fer, ont mené à de forts enrichissements en U dans les sédiments altérés par des eaux oxydantes riches en P^{54 61}. Les réactions aux interfaces minéral / solution ou colloïde / solution (complexation de surface, précipitation de surface, échange ionique ...) tiennent donc une place majeure dans les phénomènes de migration de l'uranium dans le milieu naturel. Connaître la spéciation de surface de l'ion uranyle, en présence d'anions dissous, est donc d'un intérêt majeur pour comprendre et modéliser le cycle géochimique d'U(VI) dans les milieux naturels.

Problématique en présence de ligand

Les anions peuvent influencer l'adsorption de l'ion uranyle dans un système solution / minéral (ou colloïde) par différents processus.

Les anions dissous entrent en compétition avec les groupes hydroxyles de surface pour la coordination des ions An (actinides). Par exemple, de nombreuses études réalisées en présence de ligands carbonate^{54 171 172 173 174} ont mis en évidence une décroissance de l'adsorption des An lorsque la concentration en ions carbonate aqueux croît. Le comportement d'un An dans un système ligand / minéral (ou colloïde) est donc dépendant de l'ordre d'affinité chimique de l'actinide vis-à-vis des groupements hydroxyle et du ligand dissous.

Certains anions sont adsorbés à la surface des minéraux et colloïdes et modifient la réactivité de surface de ces phases vis-à-vis des An dissous. Par exemple, les ions carbonate ont une forte tendance à s'adsorber sur l'alumine¹⁴¹. Les ions phosphate forment également des complexes de surface et/ou des précipités de surface sur les (hydr)oxydes d'aluminium ou de fer. Cela a été confirmé dans la présente étude par les analyses IRTF-RTA de l'interface corindon / solution, qui ont mis en évidence (i) la formation de complexes de surface de l'ion phosphate par échange de ligand de surface et (ii) la transformation de la surface initiale de l'alumine en phosphate d'aluminium (à forte concentration en phosphate). Il a aussi été montré que ces réactions modifient la charge de surface du corindon. Ainsi, l'adsorption de l'ion uranyle dans le système corindon / phosphate sera dépendante de l'affinité chimique de U(VI) pour la surface modifiée, de la concentration en ligands phosphate à la surface, et de l'attraction électrostatique exercée par la surface modifiée sur les espèces aqueuses de l'ion uranyle.

Les anions peuvent également participer à la formation de complexes surfaciques ternaires avec les An dissous. Dans le cas de ligands carbonate, la formation de tels complexes a été suggérée par des modélisations géochimiques^{54 62 63 171 173}, et a été confirmée par des analyses spectroscopiques par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou IRTF-RTA de U(VI) à la surface d'oxydes de fer et d'aluminium^{17 64 209 223}. Des complexes uranyle-citrate ont également été identifiés à la surface de la goethite²²⁹ et de la gamma-alumine²²⁴. Des expériences d'adsorption de l'ion uranyle ont été réalisées sur la ferrihydrite et ont montré que l'addition d'ions phosphate en solution augmente la rétention de U(VI) à pH faible⁶⁰. Ceci suggère la formation de complexes de surface ternaires et / ou d'un précipité de surface de type phosphate ferrique qui aurait une grande affinité chimique pour U(VI). Néanmoins, aucune étude spectroscopique *in situ* des espèces uranyle qui se forment aux interfaces solution / oxydes de Fe ou Al en présence de ligands phosphate n'a été reportée à ce jour dans la littérature.

Ainsi, des études spectroscopiques sont nécessaires pour caractériser directement la structure d'éventuels complexes/ surface-U(VI)-phosphate (et/ou ou précipités de surface) sur des phases minérales des sols et sédiments. En particulier, acquérir des données sur la formation de telles espèces de surface pour des phases alumineuses est important afin de prévoir la mobilité de l'uranyle dans l'environnement, en raison de l'omniprésence des ions phosphate dans les eaux naturelles (particulièrement des sols) et les fortes propriétés de rétention des (hydr)oxydes d'aluminium vis-à-vis de l'uranyle.

Objectifs et description de l'étude

Le but de l'étude est d'identifier les mécanismes d'adsorption de l'ion uranyle et les espèces uranyle formées à l'interface corindon / solution en présence d'ions phosphate, par des techniques *in situ*. L'adsorption de l'uranyle à l'interface corindon / solution phosphatée a été étudiée à pH acide (3,3), en fonction de paramètres clés susceptibles de modifier les mécanismes de l'adsorption et / ou la spéciation de surface : le temps de réaction et les concentrations en ions phosphate et uranyle.

Lors de processus d'adsorption, les ions carbonate et phosphate peuvent entrer en compétition¹⁷⁵. Ce phénomène est notamment utilisé pour extraire des sols aussi bien les ions phosphate^{176 177} qu'uranyle¹⁷⁸. Ainsi, la présence de carbonates pouvant perturber les expériences d'adsorption, un certain nombre d'études est effectué en minimisant leur présence¹⁷⁹. Ceci peut être obtenu par exemple en travaillant en boîte à gants¹⁶⁸, ou encore en milieu acide (pH < 4,5)¹⁸⁰. Dans le présent travail, les expériences menées sur le système corindon-phosphate-uranyle ont été effectuées à pH 3,3 afin d'exclure la présence HCO_3^- . Réaliser l'étude à pH très acide permet également de s'affranchir de la reprécipitation de phases alumineuses (boehmite et / ou bayerite, et / ou gibbsite). Enfin, cela permet d'étudier le comportement de l'ion uranyle dans des conditions favorisant une grande variété de mécanismes d'adsorption des ions phosphate : adsorption électrostatique, formation de complexes de surface de sphère interne et précipitation de surface de phosphate d'aluminium.

Dans ce travail, des expériences ont été réalisées pour obtenir les isothermes d'adsorption des ions phosphate et uranyle sur le corindon à pH 3,3, à différentes concentrations aqueuses en ions phosphate (10-900 μM), et à des concentrations aqueuses d'uranyle de 10 μM et 1 μM . Les suspensions utilisées dans ces expériences ont été également utilisées pour mesurer la mobilité électrophorétique du corindon, et le potentiel zêta de la surface dans le système ternaire corindon / phosphate / uranyle. L'interface alumine / solution uranyle phosphatée a été analysée *in situ* par spectroscopie IRTF-RTA pour suivre l'évolution au cours du temps des vibrations d'élongation P-O qui donnent des informations sur l'environnement du phosphate adsorbé.

Le présent chapitre est divisé en 4 paragraphes portant sur une revue bibliographique sur la spéciation aqueuse de l'ion uranyle (01) et sa spéciation de surface (2), et sur l'étude du système ternaire corindon / uranyle / phosphate à pH 3,3. Le paragraphe 3 décrit les procédures expérimentales, les données expérimentales sur l'adsorption macroscopique de l'uranyle et son influence sur la charge de surface du corindon, et les données obtenues par spectroscopie *in situ* IRTF-RTA quant à la spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon / solution. Le paragraphe 4 présente une discussion des résultats.

L'étude du système corindon / uranyle / phosphate présentée dans ce chapitre fait l'objet d'un article soumis à Environmental Science and Technology⁷.

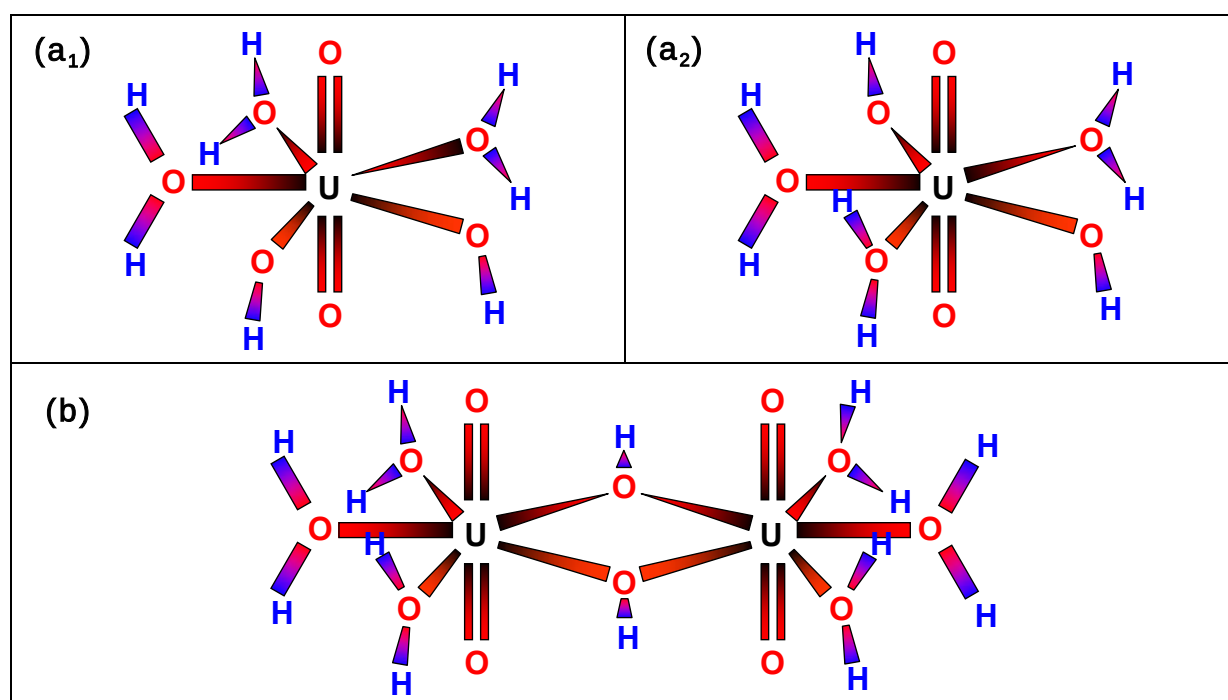
1 Revue bibliographique : Spéciation aqueuse de l'uranium(VI)

1.1 Aspects structuraux

1.1.1 En l'absence de ligand

À pH acide ($0,3 < \text{pH} < 5,6$), les espèces dont la structure en solution a été identifiée sont UO_2^{2+} , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. L'espèce $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^{3+}$ est présente à $\text{pH} < 2$, pour des concentrations en uranium supérieures à 1M, i.e. hors des conditions expérimentales utilisées dans la présente étude¹⁸¹.

L'ion uranyle aqueux, ou uranyle pentahydraté $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, possède une structure où les cinq molécules d'eau sont perpendiculaires au plan équatorial du complexe (de symétrie D_{5h})²⁰⁸ (figure 52 (a₁) et (a₂)). Il se comporte comme un acide faible. Ses produits d'hydrolyse, qui apparaissent en déprotonant les molécules d' H_2O , ont été largement étudiées^{170 182 183 184}; en particulier, les complexes $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (respectivement figure 52 (b) et (c)), dont les environnements de coordination autour de l'ion uranyle diffèrent. Bien que la coordination des ligands de ces deux espèces soit coplanaire des plans équatoriaux des molécules d' UO_2^{2+} , et que le nombre de coordination de chaque UO_2^{2+} soit de 5, les espèces diffèrent par le nombre d'atomes et par les distances interatomiques. La distance entre les atomes d'uranium est de 3,94 Å dans $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, et de 3,86 Å dans $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. Dans cette dernière, les ions UO_2^{2+} , qui forment un triangle équilatéral, sont reliés entre eux par des ponts oxygène, avec une longueur U-O de 2,23 Å, la distance U-O avec les ligands aquo étant située en moyenne à 2,40 Å.



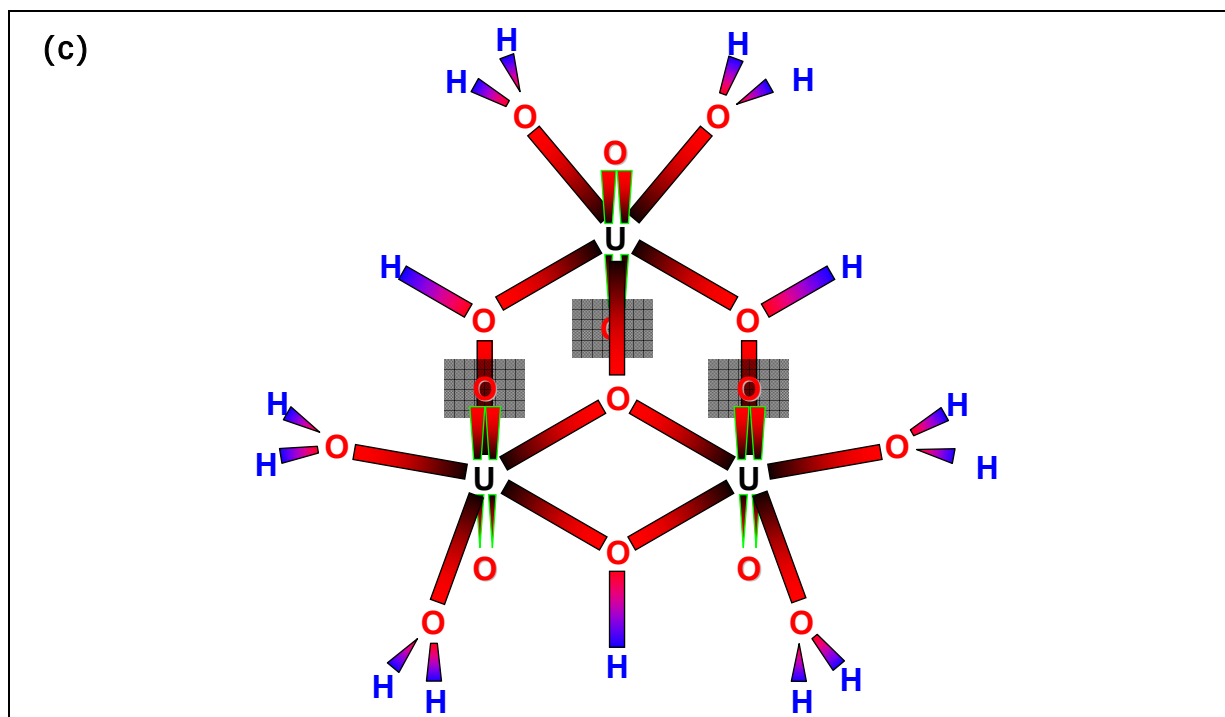


Figure 52: structures de l'ion uranyle hydraté sous forme $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ortho (a_1) et méta (a_2), $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ (b) et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (c) (charges non indiquées sur la figure)^{185 186 204}. Pour le complexe $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (c), 3 ligands hydroxo sont coordonnés au cation UO_2^{2+} , l'environnement de coordination de chaque cation étant complété avec des ligands aquo. Ce dernier complexe peut être considéré comme un équivalent stœchiométrique de l'espèce trinucéaire $(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_6^+$ ¹⁸¹.

1.1.2 En présence d'ions carbonate

En présence d'ions carbonate, l'ion uranyle forme les complexes suivants : $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$.

Lorsqu'un ion carbonate isolé vient se coordonner avec l'ion uranyle, il apparaît comme un ligand bidenté se fixant à l'atome d'uranium central, formant le complexe UO_2CO_3 . Une étude théorique poussée a été menée sur ce système et a montré que les deux liaisons U-O liant le ligand à l'uranium ont une longueur comprise entre 2,27 Å et 2,33 Å¹⁸⁷.

Le complexe $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ est l'une des formes de l'uranium les plus présentes en conditions environnementales¹⁸⁸. Ce complexe tri-carbonato uranyle, comme son nom l'indique, apparaît lorsque trois ions carbonate bidentates interagissent avec l'ion uranyle. La coordination des ligands se fait dans le plan équatorial de la molécule d' UO_2^{2+} ¹⁸⁹. Ainsi, le complexe se présente sous la forme exposée sur la figure 53. La littérature^{208 189 190 191} fait ressortir que les six liaisons équatoriales U-O ont une longueur de 2,43 Å. Les distances interatomiques C-U sont quant à elles de 2,88 Å, et les atomes d'oxygène les plus périphériques sont situés dans le plan équatorial d' UO_2^{2+} à 4,12 Å de U.

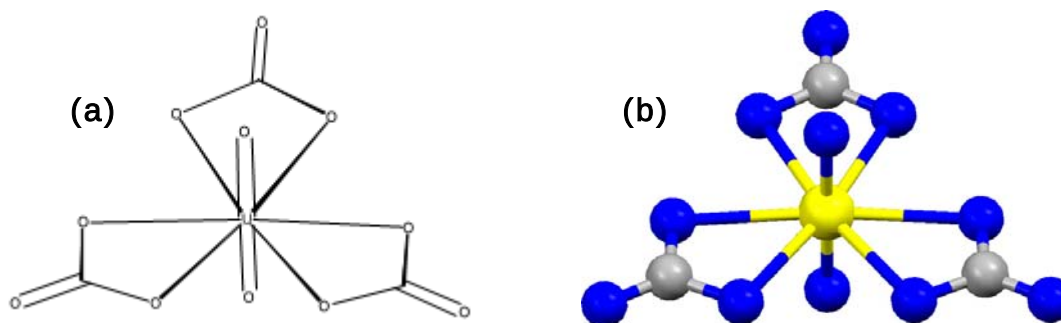


Figure 53 : Représentations tridimensionnelles de Lewis (a) ²⁰⁸ et en boules (b) ^{189 192 204} de la structure de (UO₂(CO₃)₃)⁴⁻ (charges non indiquées sur la figure).

1.2 Aspects thermodynamiques

1.2.1 Spéciation en l'absence de ligand

La constante de formation des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle et la réaction de formation associée sont données par l'équation 18 :

$$m\text{UO}_2^{2+} + q\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [(\text{UO}_2)_m(\text{OH})_q]^{2m-q} + q\text{H}^+$$

$$*\beta_{q,m}^0 = \frac{\{[(\text{UO}_2)_m(\text{OH})_q]^{2m-q}\} \times \{\text{H}^+\}^q}{\{\text{UO}_2^{2+}\}^m}$$

Équation 18 : réaction et constante de formation des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle. Les coefficients stœchiométriques de la réaction d'hydrolyse sont donnés par m et n. Les crochets (“{espèce}”) correspondent aux activités des espèces.

D'après la base de données de CHES, la Schoepite ((UO₂)₈O₂(OH)₁₂ 12H₂O) est censée être la phase minérale d'U la plus stable thermodynamiquement. Ce minéral est un produit d'altération de l'uraninite dans les dépôts hydrothermaux.

Espèce	Réaction	Log(K) _{CTDP}	Log(K) _{Grenthe et al.}
Schoepite	UO ₂ ²⁺ + 3H ₂ O ↔ Schoepite + 2H ⁺	-4,8333	-4.83

Figure 54 : réaction et constante de formation de la Schoepite cristalline, les valeurs CTDP ¹⁵² et de Grenthe *et al.* ¹⁸⁰ étant très sensiblement identiques.

La courbe de solubilité de la Schoepite cristalline est présentée dans la figure 55. Les solutions uranyle utilisées dans cette thèse (pH<4 et concentration en uranium ≤10μM) sont sous-saturées vis-à-vis de cette phase minérale.

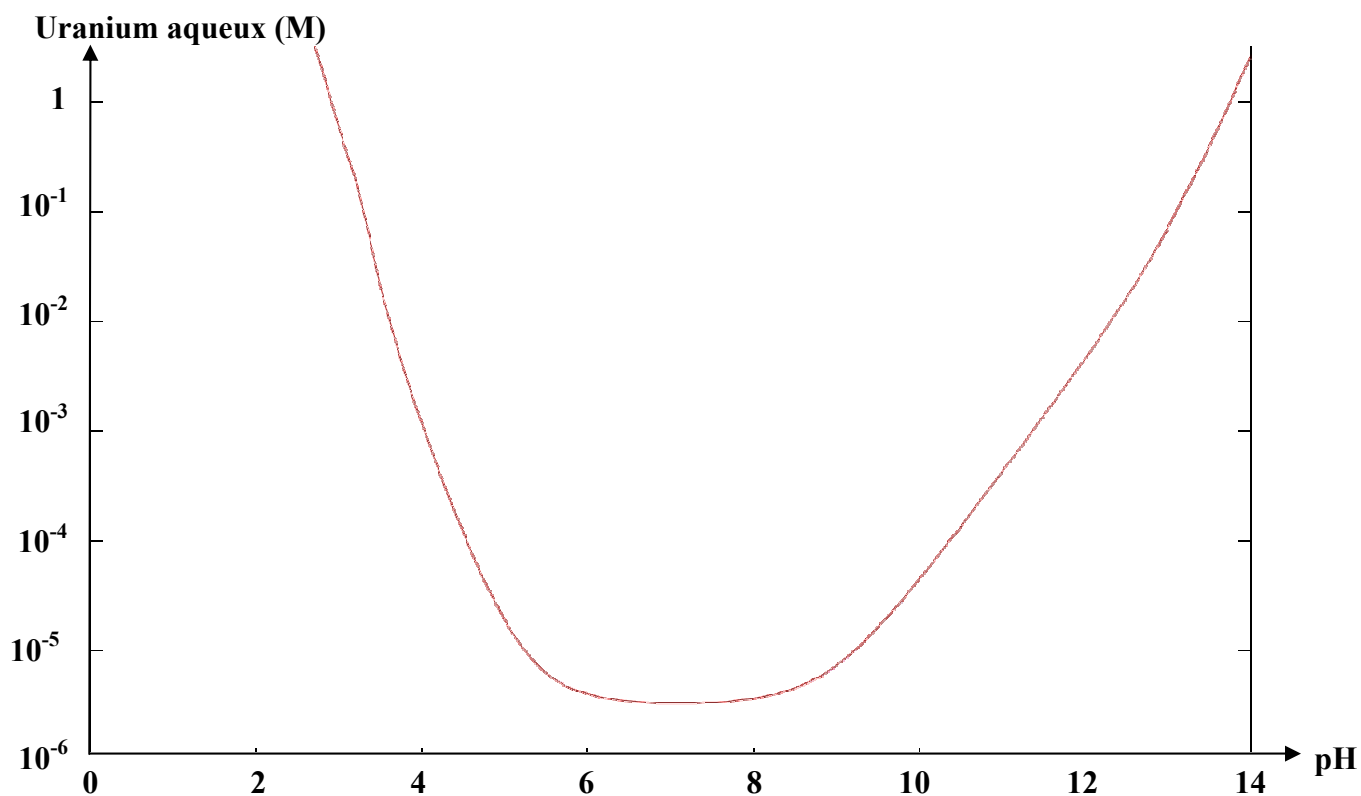


Figure 55 : concentration en l'uranium en fonction du pH à l'équilibre avec la Schoepite ^{152 153}.

Dans la littérature, les domaines d'existence de certains produits d'hydrolyse de l'uranyle ont été sujets à débats. Ainsi, en comparant différents travaux ^{193 194}, il apparaît que ceux-ci ne s'accordaient pas sur toutes les valeurs de constantes de formation d'espèces, notamment $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. Le tableau 14 reporte les valeurs sélectionnées par certains auteurs. D'autres études ^{195 196 169 197 198} ont complété le jeu de valeurs obtenues. Il y a à présent un consensus au sujet des données thermodynamiques à utiliser pour U : il s'agit d'une compilation de données établies par Guillaumont *et al.* en 2003 ¹⁹⁹.

Espèce	Réaction	Fuger et al. ¹⁹³	Grenthe et al. ²¹⁸
$UO_2(OH)_2$	$UO_2^{2+}(aq) + 2H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_2(aq) + 2H^+(aq)$	$-(13,00 \pm 0,25)$	$\leq -10,3^*$
$UO_2(OH)_3^-$	$UO_2^{2+}(aq) + 3H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_3^-(aq) + 3H^+(aq)$	-	$-(19,2 \pm 0,4)^*$
$UO_2(OH)_4^{2-}$	$UO_2^{2+}(aq) + 4H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq)$	-	$-(33 \pm 2)^*$
$(UO_2)_2(OH)^{3+}$	$2UO_2^{2+}(aq) + H_2O \leftrightarrow (UO_2)_2(OH)^{3+}(aq) + H^+(aq)$	$-(4,06 \pm 0,15)$	$-(2,7 \pm 1,0)^*$
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	$2UO_2^{2+}(aq) + 2H_2O \leftrightarrow (UO_2)_2(OH)_2^{2+}(aq) + H^+(aq)$	$-(5,54 \pm 0,04)$	$-(5,62 \pm 0,04)$
$(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$	$3UO_2^{2+}(aq) + 4H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_4^{2+}(aq) + 4H^+(aq)$	-	$-(11,9 \pm 0,3)$
$(UO_2)_3(OH)_5^+$	$3UO_2^{2+}(aq) + 5H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_5^+(aq) + 5H^+(aq)$	$-(15,44 \pm 0,10)$	$-(15,55 \pm 0,12)$
$(UO_2)_3(OH)_7^-$	$3UO_2^{2+}(aq) + 7H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_7^-(aq) + 7H^+(aq)$	-	$-(31 \pm 2)^*$
$(UO_2)_4(OH)_7^+$	$4UO_2^{2+}(aq) + 7H_2O \leftrightarrow (UO_2)_4(OH)_7^+(aq) + 7H^+(aq)$	-	$-(21,9 \pm 1,0)^*$

Tableau 14 : constantes de formations ($\log^* \beta_{q,m}^0$) de produits d'hydrolyse de l'ion uranyle reportées dans la littérature et réactions associées. Valeurs pour l'état standard, à 298°K et force ionique nulle.
¹⁹³ ¹⁹⁶ ¹⁹⁷ ¹⁹⁸ ²⁰⁴ ²¹⁸
* = valeurs estimées.

Les courbes de spéciation présentées ici ont été obtenues en utilisant le logiciel CHESS ¹⁵³, qui est basé sur la « Common Thermodynamic Database Project » ¹⁵², mais en utilisant les données issues de Guillaumont *et al.* ¹⁹⁹. Il a été nécessaire de conformer ces valeurs à la nomenclature de CHESS. Les données thermodynamiques utilisées pour effectuer les calculs thermodynamiques sont groupées sur le tableau 15.

Espèce	Réaction	Log(K) _{Guil.}
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	$2H_2O + 2UO_2^{2+} \leftrightarrow (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	-5,620
$(UO_2)_4(OH)_7^+$	$4UO_2^{2+} + 7H_2O \leftrightarrow (UO_2)_4(OH)_7^+ + 7H^+$	-21,900
$(UO_2)_3(OH)_7^-$	$3 UO_2^{2+} + 7 H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_7^- + 7H^+$	-32,200
$(UO_2)_3(OH)_5^+$	$3 UO_2^{2+} + 5H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5H^+$	-15,550
$UO_2(OH)_2(aq)$	$UO_2^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_2(aq) + 2H^+$	-12,150
$UO_2(OH)_3^-$	$UO_2^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_3^- + 3H^+$	-20,250
$UO_2(OH)^+$	$UO_2^{2+} + H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)^+ + H^+$	-5,250
$UO_2(OH)_4^{2-}$	$UO_2^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-32,400

Tableau 15 : données thermodynamiques (Guillaumont) ¹⁹⁹ utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C).

La courbe de spéciation de l'ion uranyle en solution (figure 56) indique que, dans les conditions de travail étudiées dans cette thèse (c'est-à-dire pH 3,3), U se trouve en solution sous la forme d' UO_2^{2+} .

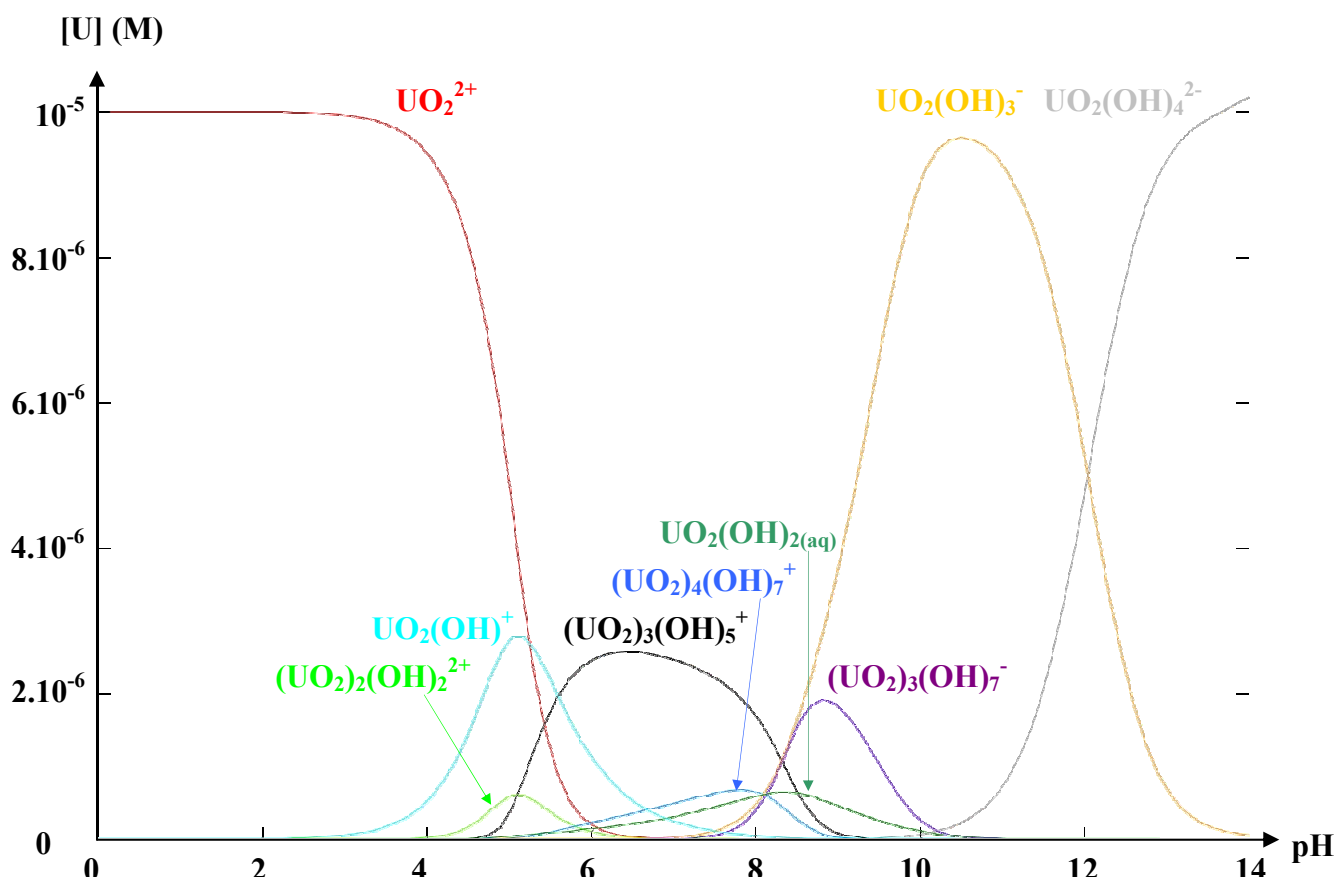
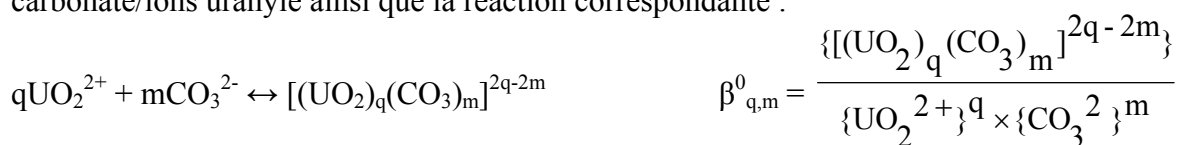


Figure 56: diagramme de spéciation de 10^{-5} M d'uranium en fonction du pH ^{199 152 153}.

1.2.2 Spéciation en présence d'anions carbonate

Voici l'équation menant à la constante de formation des complexes ions carbonate/ions uranyle ainsi que la réaction correspondante :



avec les crochets (“{espèce}”) correspondant aux activités des espèces.

Les valeurs, normalisées pour être utilisées dans CHESS, sont données dans le tableau 16.

Espèce	Réaction	Log(K) _{Guil.}
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + 3\text{H}^+$	-9,1464
$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$\text{HCO}_3^- + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$	-0,3888
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$2\text{HCO}_3^- + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2\text{H}^+$	-4,0476
$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$	$\text{HCO}_3^- + 2\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^- + 4\text{H}^+$	-11,1964

Tableau 16 : données thermodynamiques sélectionnées par Guillaumont *et al.* (2003) ¹⁹⁹ et utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C).

En solution aqueuse, en fonction du pH, les anions carbonate prennent la forme d'ions carbonate (CO_3^{2-}), d'ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-) ou d'ions dihydrogénocarbonate (H_2CO_3).

Le diagramme de spéciation de l'uranium(VI) dans une solution (NaCl 0,01M) à l'équilibre vis-à-vis du CO_2 atmosphérique est donné dans la figure 57. À un pH de 3,3, l'uranium(VI) est majoritairement présent sous forme d'ions UO_2^{2+} (non montrés sur la figure). À la concentration en ion uranyle considérée dans les calculs (10^{-5}M), les solutions uranyle sont sursaturées vis-à-vis de la schoepite entre pH 5 et 9.

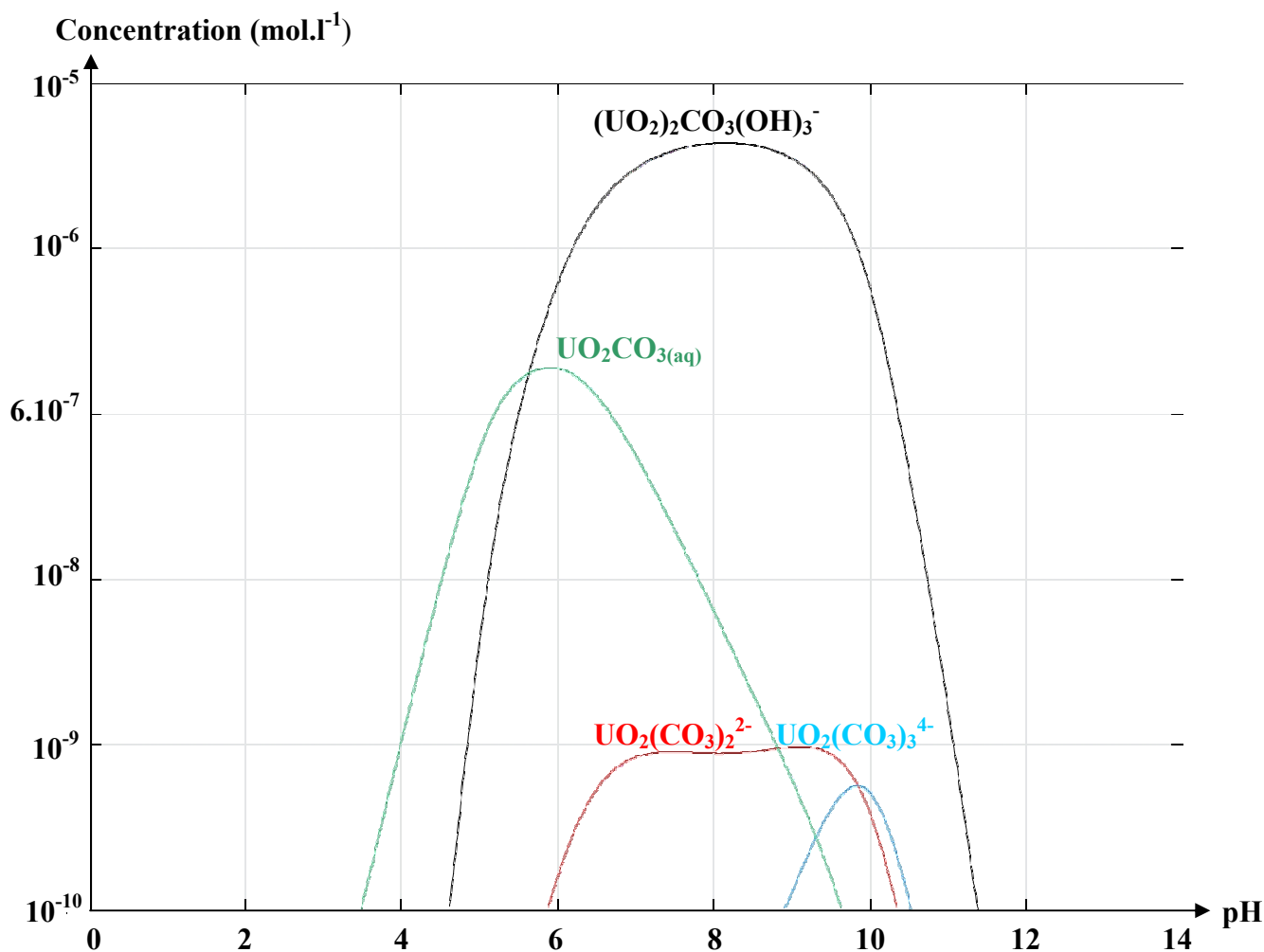


Figure 57: Distribution calculée des complexes carbonate-uranyle apparaissant dans 0,01M NaCl à 298 K, en présence de $10\ \mu\text{M}$ d'ion uranyle et à l'équilibre vis-à-vis du CO_2 atmosphérique (fugacité = $3,14 \cdot 10^{-4}$) en fonction du pH. Les autres espèces ont été volontairement omises. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 16^{153 199}.

1.2.3 Spéciation en présence d'anions phosphate

En solution, les ions uranyle et phosphate présentent une forte affinité assurant une bonne stabilité aux complexes qu'ils forment^{37 222}. Il a été montré que les ions phosphate et polyphosphate forment avec l'ion uranyle des espèces insolubles sur une large gamme de pH²⁰⁰. Ces espèces peuvent donner lieu à des phénomènes de précipitation, y compris aux pH acides. Aux pH inférieurs à 6, i.e. dans les conditions de cette étude, l'espèce prédominante est un complexe phosphate-uranyle bidentate soluble²⁰⁰.

Les figures ci-dessus montrent les distribution calculées des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH (2-4), dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de 10 μ M d'ions uranyle et pour différentes concentrations totales en ion phosphate : 10 μ M (figure 58), 100 μ M (figure 59), 400 μ M (figure 60) et 900 μ M (figure 61). Le tableau 17 présente les données thermodynamiques concernant les complexes formés par les ions uranyle et phosphate.

Espèce	Réaction	Log(K)
UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺	H ⁺ + HPO ₄ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ $\leftrightarrow$ UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺	10,4951
UO ₂ HPO ₄ (AQ)	HPO ₄ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ $\leftrightarrow$ UO ₂ HPO ₄ (AQ)	7,240
UO ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ $\leftrightarrow$ UO ₂ PO ₄ ⁻ + H ⁺	0,9082

Tableau 17 : données thermodynamiques utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C) ¹⁹⁹.

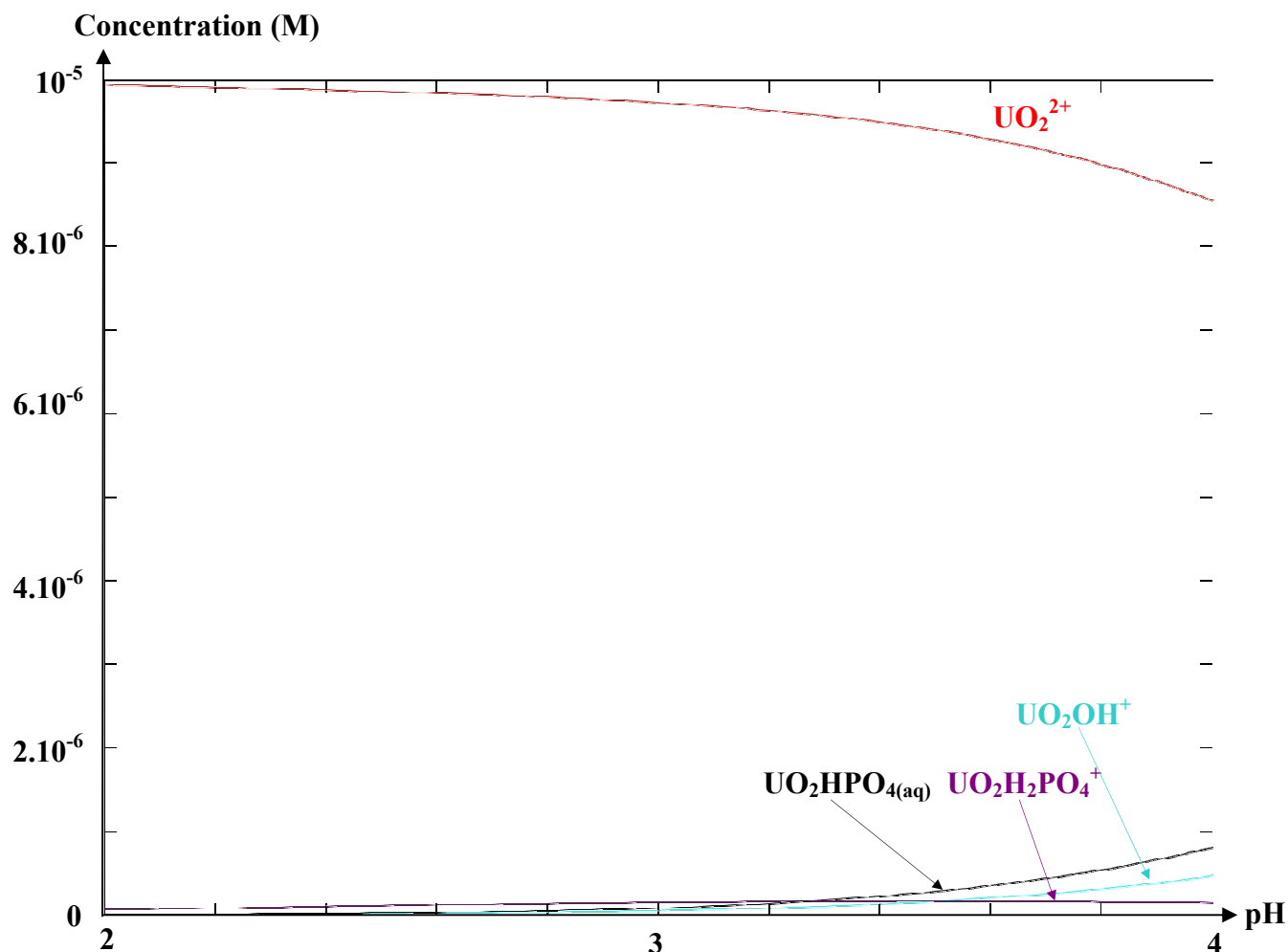


Figure 58 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de 10 μ M et en ions phosphate de 10 μ M. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.

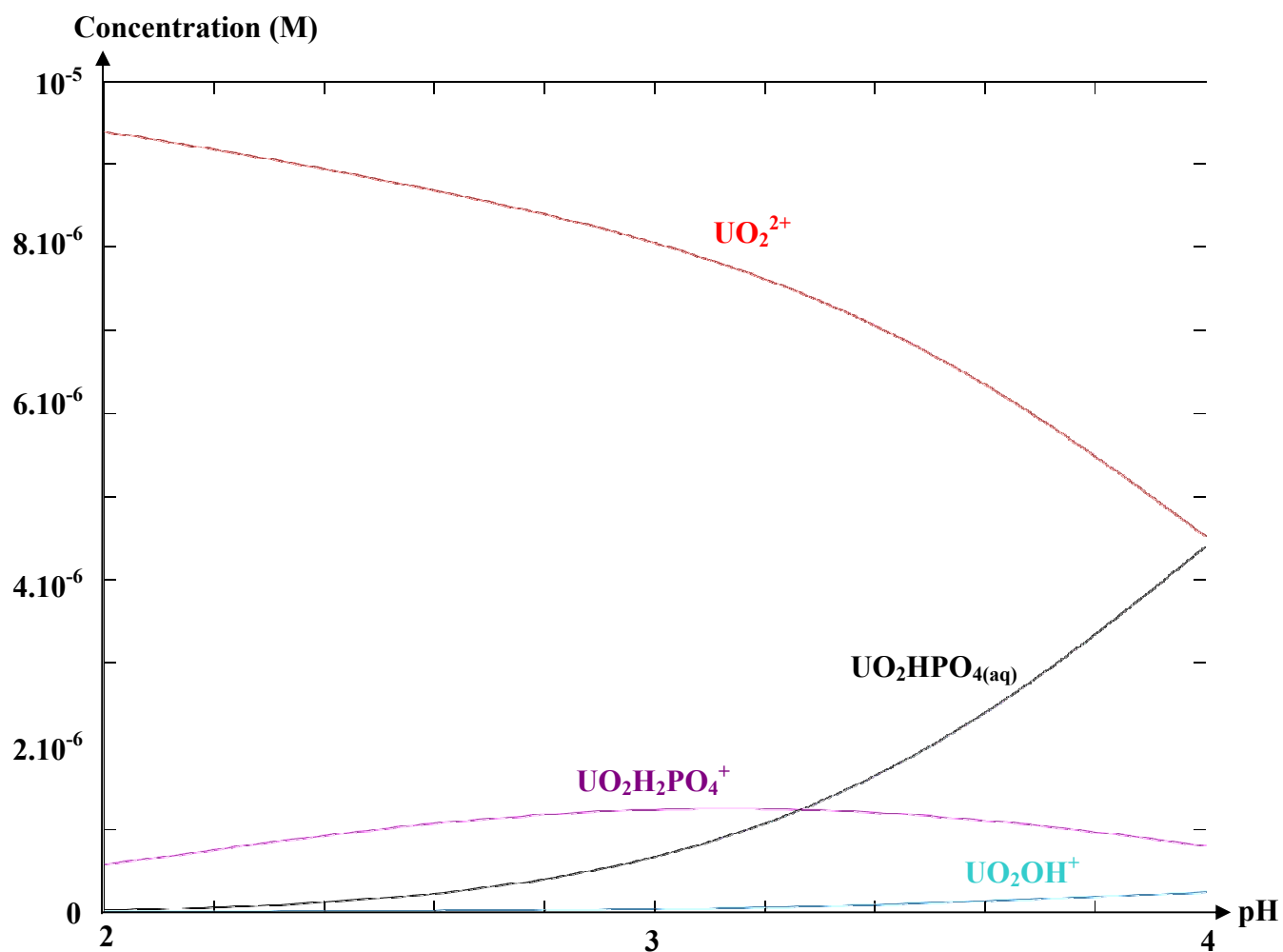


Figure 59 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01 M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de $10\mu\text{M}$ et en ions phosphate de $100\mu\text{M}$. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.

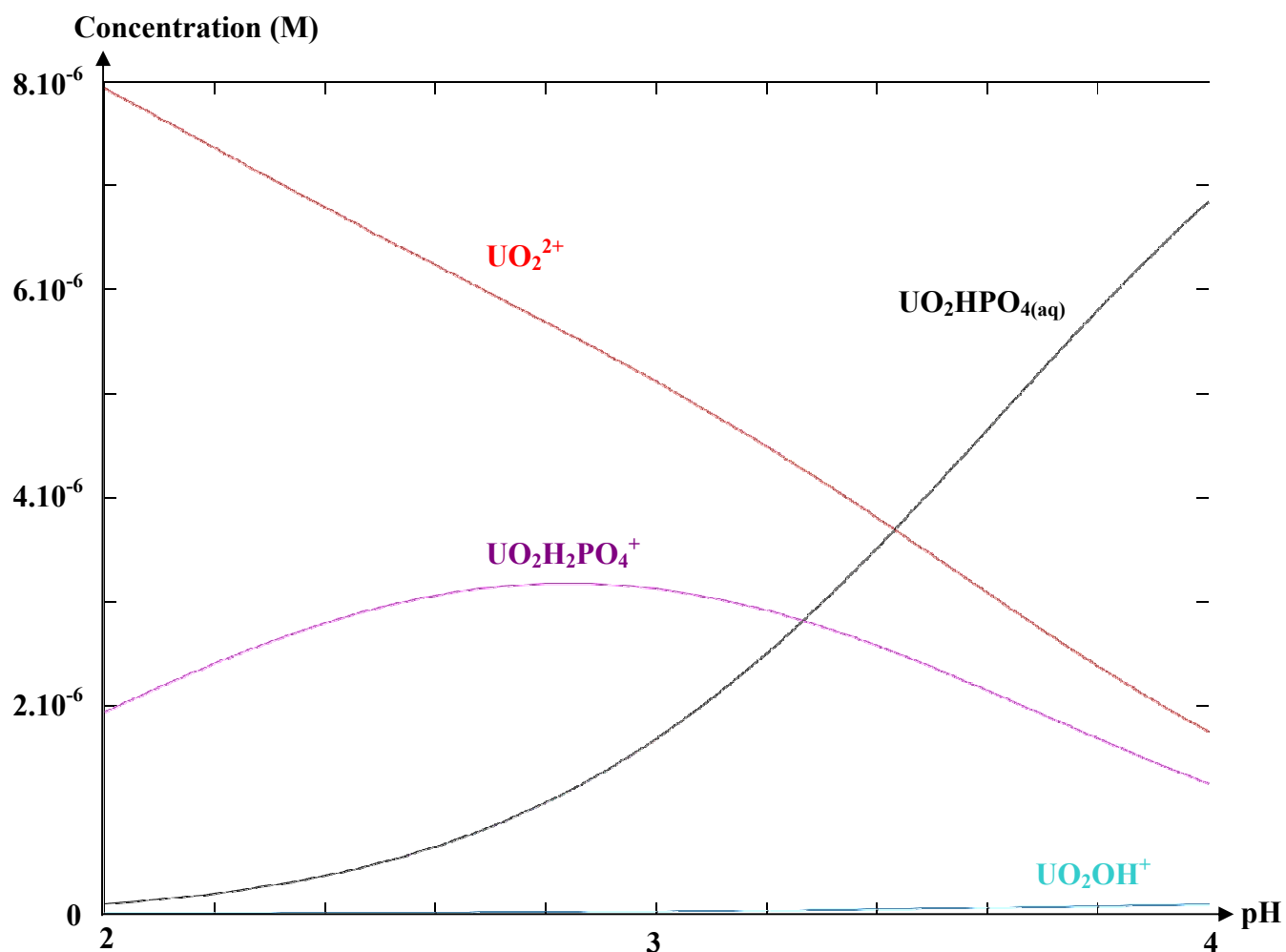


Figure 60 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de $10\mu\text{M}$ et en ions phosphate de $400\mu\text{M}$. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.

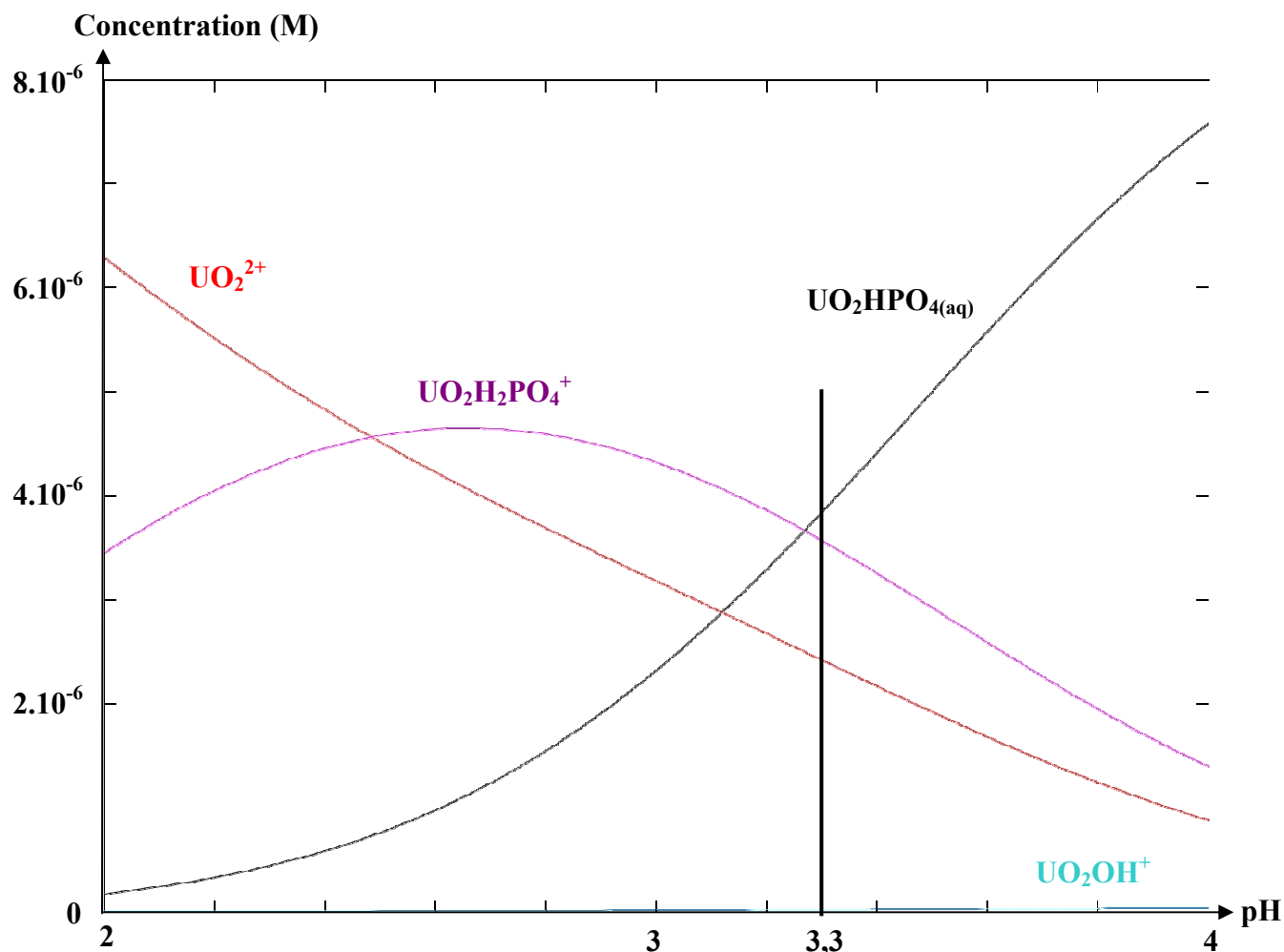


Figure 61 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de $10\mu\text{M}$ et en ions phosphate de $900\mu\text{M}$. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.

La spéciation aqueuse de l'ion phosphate en solution est exposée au chapitre 3.1 (figure 33). Les complexes uranyle/phosphate qui se forment à pH croissant sont :

- $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$
- $\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$
- UO_2PO_4^-

Les deux premiers complexes sont présents dans les solutions expérimentales à pH 3,3 utilisées dans cette thèse (pH 3,3), et deviennent les espèces majoritaires de l'ion uranyle pour des concentrations aqueuses en phosphate supérieures à $400\mu\text{M}$.

Dans les conditions de concentration et de pH investiguées, il est également possible de précipiter des phosphate d'uranyle. Les indices de saturation à pH 3,3 (figure 62) montrent que la précipitation est possible pour une concentration en ions phosphate de $900\mu\text{M}$. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 18.

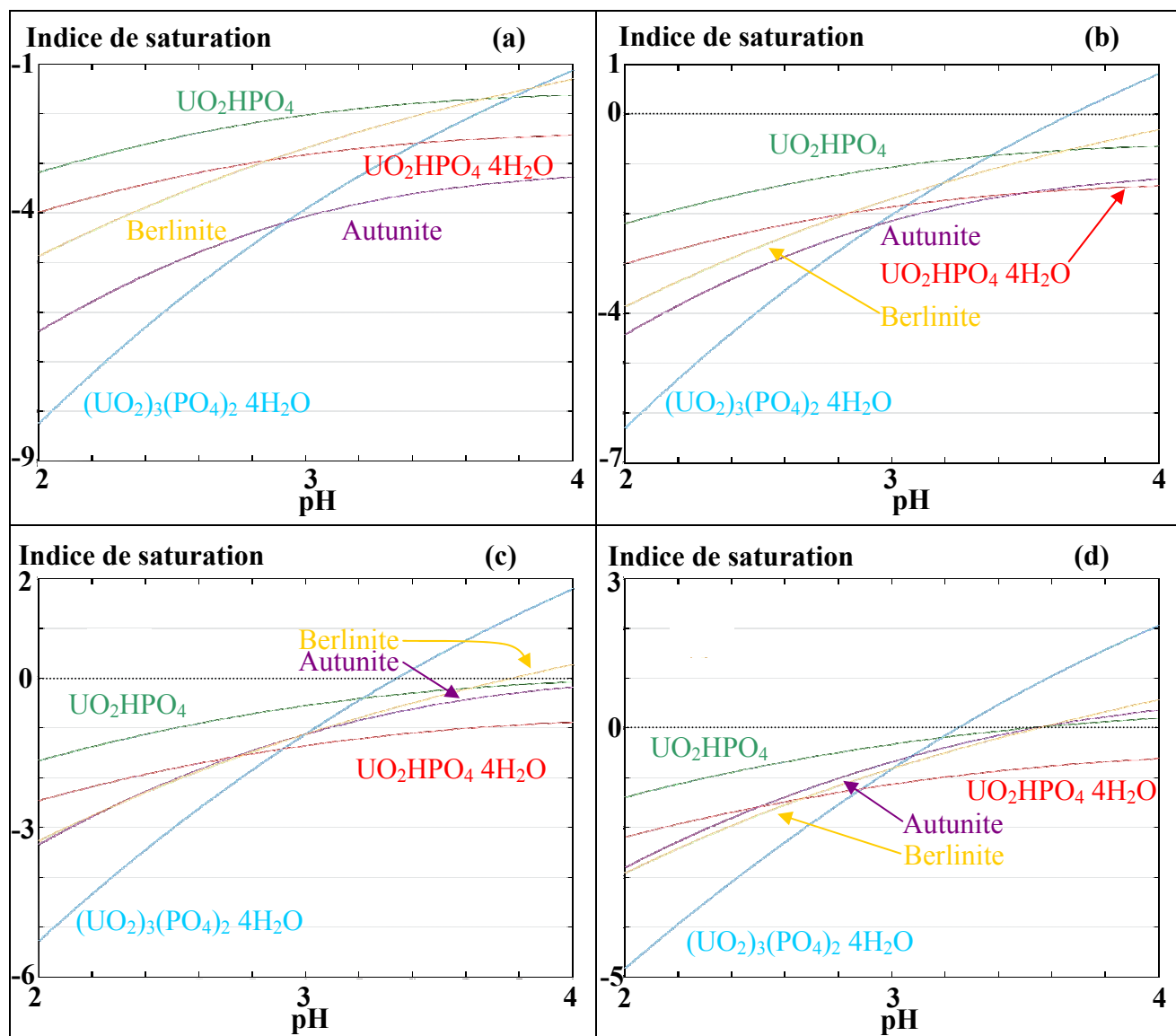


Figure 62 : évolution des indices de saturation, vis-à-vis de phosphate d'uranyle, de solutions électrolytes (0,01M NaCl) à 298K et à pH 2-4, pour des concentrations aqueuses totales en U(VI) de 10 μM , en Al de 1 mM et en ions phosphate de 10 μM (a), 100 μM (b), 400 μM (c) et 900 μM (d).

Espèce	Réaction	Log(K)
$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	24,7102
$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11,8751
UO_2HPO_4	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{HPO}_4$	12,6782
Autunite	$2 \text{HPO}_4^{2-} + 2 \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{Autunite}$	25,3372

Tableau 18 : réaction et constante de formation de phosphate d'uranyle^{152 199}.

2 Revue bibliographique : l'adsorption et la spéciation de U(VI) à l'interface solution / minéral ou colloïde.

En utilisant la spectroscopie EXAFS, certains auteurs ont mis en évidence que, dans des systèmes à pH acide ou basique (pH compris entre 4 et 8) contenant initialement de 10 à 100 μM d'uranyle, U(VI) forme des complexes d'uranyle mononucléaires bidentates en sphère interne sur les surfaces d'oxydes de fer^{64 173 201}. Il a été montré que l'ion UO_2^{2+} adsorbé à un pH 3,5 sur des surfaces d'oxydes d'aluminium/de silice ou de silicates forme de tels complexes^{201 202 203}. La formation additionnelle d'espèces de surface polymériques à pH neutre a été mise en évidence, lorsque le taux de recouvrement surfacique sur l'alumine et la silice par l'uranium atteint respectivement 0,1 $\mu\text{mole d'U/m}^2$ et 0,5 $\mu\text{mole d'U/m}^2$, pour une concentration initiale en U d'environ 40 μM ²⁰². La formation de nombreuses espèces de surface sur l'alumine, la silice et les silicates a été démontrée en utilisant des techniques spectroscopiques capables de détecter des environnements de coordination d'U distincts, *i.e.* la SLRT (ou TRLFS pour « Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy ») et XPS (pour « X-Ray Photoelectron Spectroscopy »). Il a été montré que, pour l'uranyle adsorbé à l'état de traces sur la silice, trois espèces fluorescentes en fonction du pH, supposées être des complexes surfaciques d'uranyle mononucléaires bidentates distincts en sphère interne⁶³. Pour des taux de recouvrement surfaciques en U modérés et élevés (de 1 $\mu\text{mole d'U/m}^2$ à 15 $\mu\text{mole d'U/m}^2$) sur le quartz, deux composants de surface d'uranyle dépendant du pH ont été détectés par XPS^{168 204}. Ces résultats ont été interprétés par la coexistence de complexes de surface mononucléaires en sphère interne et d'espèces polynucléaires de surface de type schoepite, dont la formation est indépendante de la spéciation en solution *i.e.* de la présence d'espèces uranyle mononucléaires, polynucléaire, ou colloïdales en solution ($3 < \text{pH}_{\text{final}} < 8$ et $10 \mu\text{M} < [\text{U}]_{\text{initiale}} < 100 \mu\text{M}$). Des études TRLFS montrent que quatre espèces d'uranyle coexistent sur la montmorillonite²⁰⁵. Pour des taux de recouvrement surfaciques par U faibles, les complexes mononucléaires en sphère interne (moins de 3%) sont prépondérants à la surface de la montmorillonite, bien que des espèces monomériques ou oligomériques de U soient présentes en solution ($3 < \text{pH}_{\text{final}} < 7$ et $40 \mu\text{M} < [\text{U}]_{\text{initiale}} < 200 \mu\text{M}$).

Concernant les (hydr)oxydes d'aluminium, deux espèces de surface dépendantes du pH ont été observées par XPS et/ou TRLFS pour les faibles taux de recouvrement (moins de 0,07 $\mu\text{mole d'U/m}^2$) sur la γ -alumine²⁰⁶ ainsi qu'aux moyens et forts taux de recouvrement (entre 0,05 $\mu\text{M d'U/m}^2$ et 0,5 $\mu\text{M d'U/m}^2$) pour la gibbsite²⁰⁷, pour des solides équilibrés avec respectivement 100 μM et 10 μM d'U initial en solution. Certains résultats²⁰² ont été interprétés comme étant dû à la formation de complexes d'uranyle polynucléaires aux pH proches de la neutralité, et ceci en plus de la complexation mononucléaire en sphère interne se produisant aux pH acides²⁰⁷. Il a également été suggéré que les espèces de surface de U sont liées à la spéciation aqueuse de U²⁰⁶. L'adsorption d'ions UO_2^{2+} libres est observée à faible pH, tandis que l'adsorption d'espèces polynucléaires est observée aux pH supérieurs à 5.

Ainsi, les études spectroscopiques ont montré que l'ion uranyle peut former de multiples espèces à l'interface minéral / solution, et que la spéciation est dépendante de paramètres tels que le pH et le taux de recouvrement en uranium du solide. La nature des espèces de U adsorbées est donc fonction aussi bien de la chimie de la solution que des caractéristiques de la surface minérale.

L'effet de ligands dissous sur la spéciation de U(VI) a été particulièrement étudié dans le cas des ions carbonate, très abondants dans la géosphère²⁰⁸. L'influence des ions carbonate

sur la spéciation aqueuse des ions uranyle et sur leur adsorption est à présent bien connue^{1 64 209}. Ces deux espèces forment des complexes extrêmement stables²¹⁰, et l'ion uranyle a une forte tendance à former des complexes de carbonates dissous^{171 211 212 213 214}, les carbonates d'uranyle étant parmi les composés de l'uranium les plus solubles²¹⁵. L'uranium est présent dans certaines eaux souterraines sous forme de complexes carbonatés²¹⁶; la stabilité de ces structures a pour conséquence le fait que la quantité d'uranium en solution peut être supérieure à celle estimée par les modèles. Ainsi, la formation de complexes avec les ions carbonate augmente la solubilité de minéraux contenant de l'uranium et défavorise l'adsorption de l'U, augmentant sa mobilité dans l'environnement²¹¹. Dans l'eau de mer, l'uranium dissout est présent presque exclusivement sous forme de complexes carbonatés²¹⁷. L'ion uranyle est alors entouré de groupes carbonate¹, dont le nombre varie de un à trois en fonction de la concentration en ions carbonate²¹⁸. Il a été montré que les ions carbonate peuvent influencer l'incorporation de l'uranium dans la calcite produite par des foraminifères planctoniques²¹⁰. D'autres phénomènes biologiques peuvent également impliquer les ions carbonate et l'uranium. Par exemple, la réduction microbienne des sulfates peut permettre de concentrer U¹⁸. Mais il a également été observé que la concentration en ions carbonate pouvait affecter l'adsorption de l'uranium sur la calcite²¹⁰. De plus, une augmentation de la concentration en ions carbonate ou du pH diminue l'adsorption de l'uranium sur différentes surfaces solides, dont l'oxyde de titane, les oxy-hydroxydes ferriques, les argiles et les acides humiques. À l'inverse, l'uranium peut précipiter en présence d'ions carbonate et de certains éléments alcalins²¹⁹ les ions carbonate influençant la formation de structures uranyle-éléments alcalins^{220 221}.

Les ions phosphate et uranyle forment également des complexes stables^{37 222}. Il a été montré que l'addition d'ions phosphate en solution augmente la rétention de l'uranyle sur la ferrihydrite, à pH faible⁶⁰. Il a été suggéré que des complexes de surface ternaires se forment à la surface de la ferrihydrite. La possibilité de la formation d'un précipité de surface de type phosphate ferrique qui aurait une grande affinité chimique pour U(VI) a également été évoquée. La formation de précipités de surface a été mise en évidence dans le cas d'un oxyanion autre que le phosphate, l'arsenate. Il a été reporté des données EXAFS montrant la présence de précipités d'arsenate d'uranyle (ayant une structure proche de celle de $UO_2.HAsO_4.4H_2O$) sur la γ -alumine, pour des concentrations aqueuses élevées en U(VI) et arsenate³⁷. Ainsi, il est primordial de réaliser une étude de l'influence de paramètres clés, tels que la concentration de surface en ions phosphate et le temps de réaction, pour confirmer ou infirmer l'intervention de mécanismes multiples (complexation et précipitation de surface) lors de l'adsorption de l'ion uranyle sur le corindon.

3 Étude de l'adsorption de U(VI) sur le corindon en présence d'ions phosphate, à pH 3,3.

3.1 Procédures expérimentales

Les expériences ont été réalisées avec de l'eau ultrapure, des réactifs de pureté analytique (HCl, NaCl, NaHPO₄, NaOH), et les colloïdes d' α -alumine (taille ~400 nm) décrits précédemment (chapitre 1.1). Une solution mère d'uranyle a été préparée en dissolvant du nitrate d'uranyle hexahydraté (Fluka) dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée à 0,1 molaire. Sur les courbes d'adsorption présentées dans cette thèse, chaque point est issu d'une expérience en réacteur fermé effectuée à t_R , $[PO_4]_{I,AQ}$ et $[U]_{I,AQ}$ donnés, avec un pré-équilibre corindon/solution phosphatée de 3 heures qui précède l'ajout d'uranyle dans la suspension.

3.1.1 Expériences en réacteur fermé

Voici la procédure suivie lors des expériences en réacteurs fermés :

- Une suspension colloïdale de corindon, avec un rapport solide / solution (r) de 2,5 g/L, est préparée dans un tube en polyéthylène haute densité (PEHD) comme décrit précédemment (chapitre 3, paragraphe 2.1).
- Le tube fermé est placé sur un agitateur et modérément agité à 298°K pendant trois heures.
- Passé ce délai, les ions uranyle sont ajoutés à la suspension. La concentration initiale en ions uranyle désirée ($[U]_{I,AQ}$, exprimée en mol/L) est ajustée à l'aide de l'ajout d'une aliquote de la solution mère uranyle. Le tube PEHD est remplacé à l'agitation pour une période variable (T_R).
- À la fin de l'agitation, le pH final de l'expérience est mesuré et le tube est centrifugé à 8000 tours/minute durant 2,5 heures (ce qui correspond à un seuil de coupure de 15 nm pour le corindon colloïdal).
- Une aliquote du surnageant est prélevée pour déterminer la concentration finale de phosphate en solution, $[PO_4]_{F,AQ}$ (exprimée en mol/L), par spectrophotométrie visible (mesure de l'absorbance à 700 nm du complexe vanadomolybdique de l'ion phosphate), et les concentrations finales de l'uranium et de l'aluminium en solution (analyse ICP-MS, limite de détection 5µg/l, incertitude 2%).

3.1.2 Mesures de mobilité électrophorétique

La mobilité électrophorétique (ME) des colloïdes de corindon phosphatés en suspension a été mesurée avec un zétamètre Malvern NanoZS. Ces suspensions ont été obtenues en suivant la même procédure que celle décrite précédemment (chapitre 3.1.1). La ME a été convertie en potentiel ζ en utilisant l'équation de Smoluchowski décrite aux chapitres 2 (section 3) et 3 (section 2.2).

3.1.3 Expériences IRTF RTA

La structure des espèces adsorbées a été étudiée à l'aide d'un spectroscope Bruker Equinox IFS 55, équipé d'un cristal en réflexion totale atténuée (RTA) horizontal en Germanium et d'un détecteur en Mercure Cadmium Tellure (MCT).

Avant les expériences, la surface du cristal a été recouverte d'une couche de colloïdes de corindon selon la procédure décrite dans le chapitre 3 (3.2.3) (voir aussi annexe II), en utilisant une suspension colloïdale de corindon (à 25 g/l) préparée à partir d'une solution 0,01 M NaCl à pH 3,3. Le cristal recouvert de colloïdes de corindon est alors mis en contact avec un électrolyte 0,01M NaCl à pH 3,3 et un spectre de référence est enregistré de suite. Puis des spectres IRTF sont acquis toutes les 20 minutes (en moyennant 2000 scans ayant une résolution de 4 cm^{-1}). Après acquisition du premier spectre IRTF, le système électrolyte/corindon est pré-équilibré pendant 3 heures. Le système électrolyte/corindon est ajusté à une concentration en ions phosphate désirée (17 ou 200 μ M) passé ce délai. Enfin, le système corindon/solution phosphatée est ajusté à la concentration en ion uranyle désirée (3 ou 7 μ M) 6 heures après le début de l'expérience.

3.2 Résultats expérimentaux

3.2.1 Adsorption de l'ion uranyle dans des suspensions d'alumine phosphatées

La figure 63 montre la quantité d'U(VI) adsorbée ($[U]_s$) à pH 3,3 en fonction de la quantité de PO_4 adsorbée ($[PO_4]_s$) sur des colloïdes de corindon en suspension dans 0,01M NaCl,. Les points obtenus pour l'adsorption de U sont issus d'expériences individuelles menées à des valeurs de $[U]_{I,AQ}$ de $\sim 1\mu M$ ou $\sim 10\mu M$, pour différentes concentrations initiales en ions phosphate ($0 \leq [PO_4]_{I,AQ} \leq 900\mu M$) et différents temps d'équilibrage des suspensions après l'ajout d'uranyle ($19 \text{ heures} \leq t_R \leq 14 \text{ jours}$).

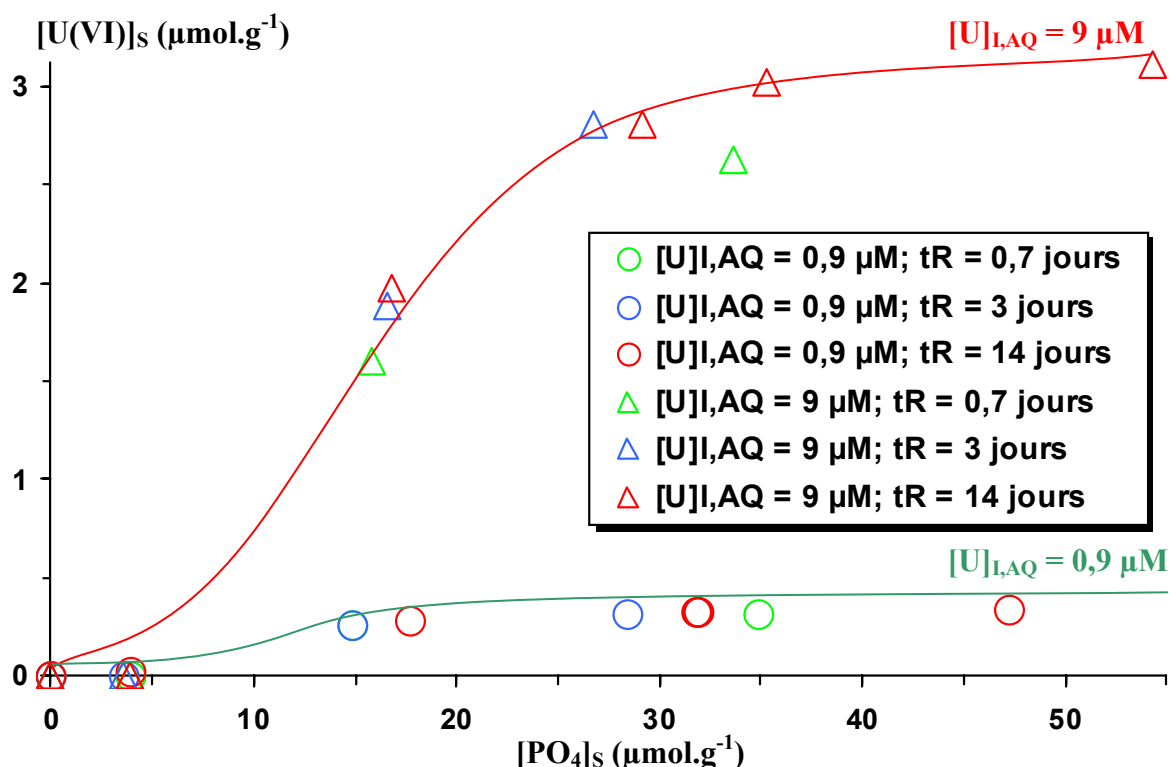


Figure 63: quantité d'uranyle adsorbée ($[U(VI)]_s$) sur le corindon à pH 3,3 en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbée ($[PO_4]_s$), pour différentes concentrations aqueuses initiales des ions uranyle ($[U]_{I,AQ}$) et phosphate des suspensions, et différents temps d'équilibrage du système corindon / ion phosphate / ion uranyle (t_R).

Les précédentes études cinétiques ont montré qu'en l'absence d'ion uranyle, l'adsorption des ions phosphate sur le corindon est rapide au cours de la première heure de contact corindon / solution phosphatée. La quantité d'ions phosphate adsorbée la première heure atteint en effet 90% de celle adsorbée au bout de 14 jours⁴⁰. La figure 64 et la figure 65 montrent les isothermes d'adsorption des ions phosphate (se conformant à l'isotherme de Freundlich) obtenues sur l'adsorption des ions phosphate, pour différentes valeurs de t_R et $[U]_{I,AQ}$ ⁴⁰ sur la cinétique d'adsorption dans des suspensions sans ions uranyle.

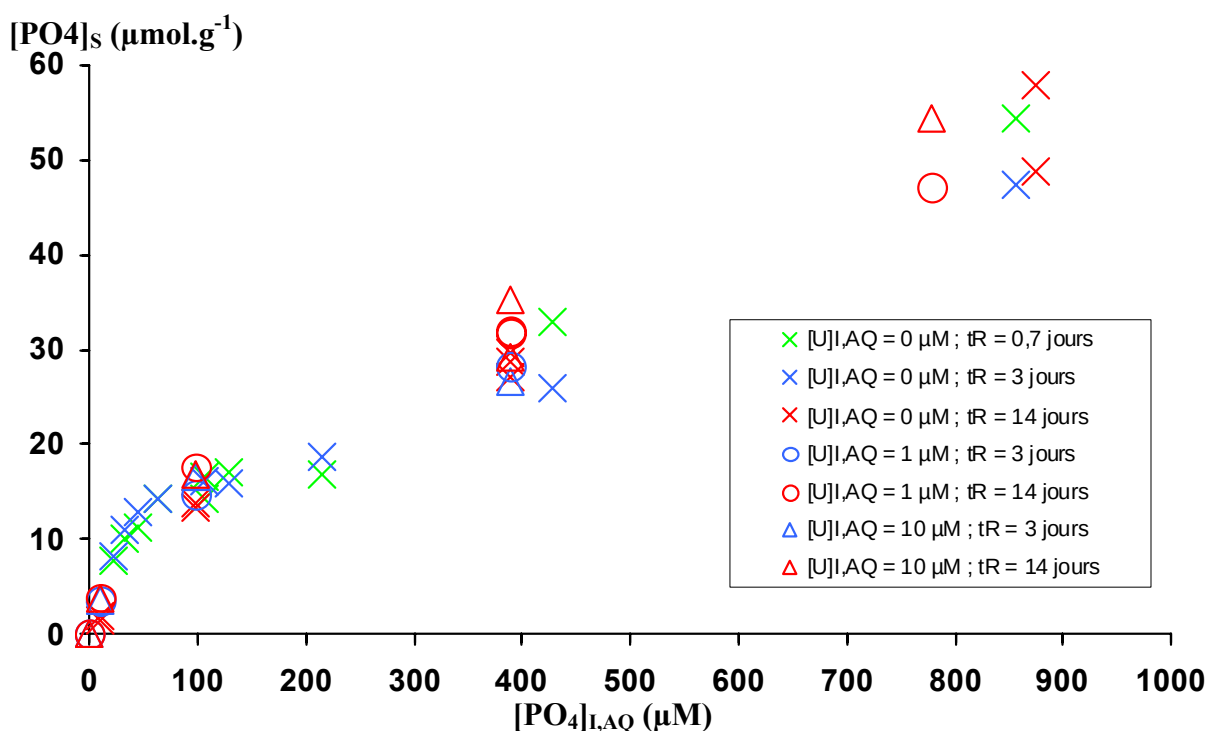


Figure 64 : tracé en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$) de la quantité d'ions phosphate adsorbée sur le corindon (2,5 g/L, 0,01 M NaCl) à pH 3,3 . Séries réalisées à différentes concentrations initiales en uranyle ($[U]_{I,AQ}$) et à différents temps d'équilibration du système corindon / ion phosphate / ion uranyle (t_R).

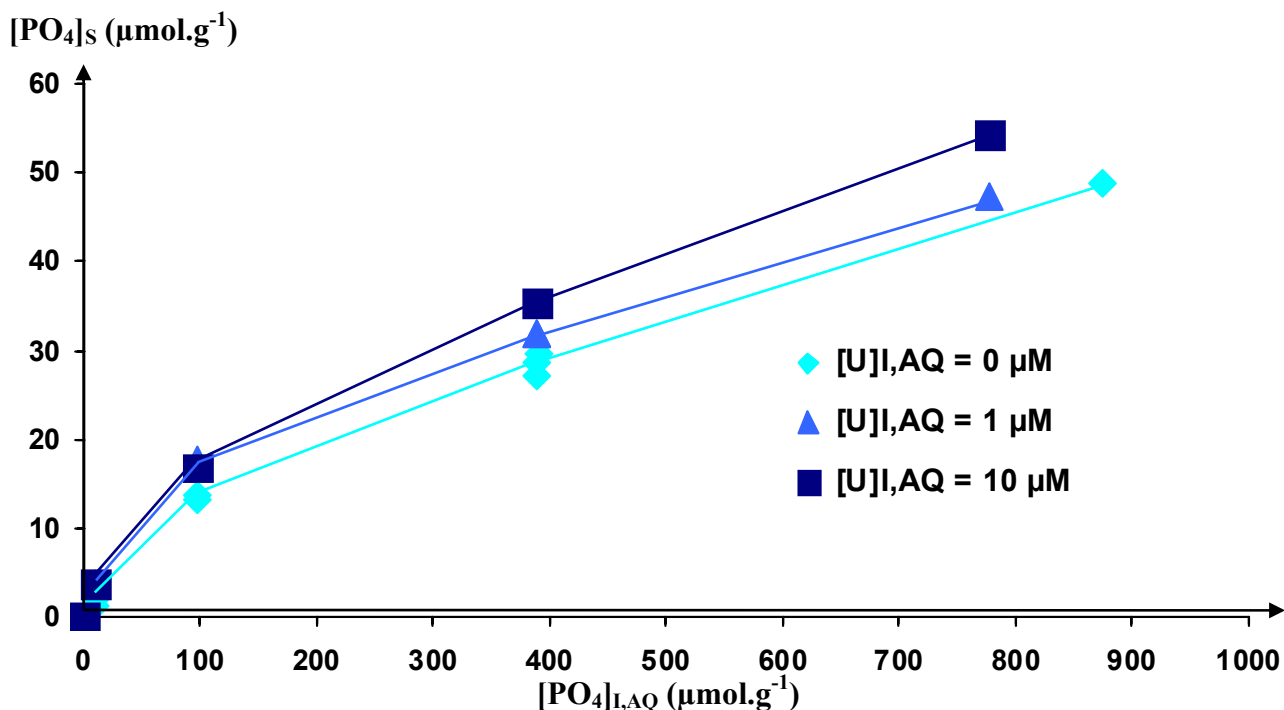


Figure 65 : tracé en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$) de la quantité d'ions phosphate adsorbés sur le corindon (2,5 g/L, 0,01 M NaCl) à pH 3,3 après 14 jours, pour des séries réalisées avec différentes concentrations initiales en uranyle ($[U]_{I,AQ}$).

Aucune adsorption d'ions uranyle n'a été observée dans les suspensions ayant les concentrations initiales en ions phosphate les plus faibles ($< 11\mu\text{M}$). Dans ces suspensions, les ions phosphate sont adsorbés quantitativement, i.e. ces derniers apparaissent principalement en tant qu'espèces adsorbées. Dans les suspensions à $[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$ élevée, où les ions phosphate sont répartis entre la solution et la surface du corindon, $[\text{U}]_{\text{S}}$ augmente rapidement avec $[\text{PO}_4]_{\text{S}}$ jusqu'à atteindre une valeur constante du rapport $[\text{U}]_{\text{S}}/[\text{PO}_4]_{\text{S}}$ (e.g. 1/12 pour $[\text{U}]_{\text{I,AQ}} = 9\mu\text{M}$). Ainsi, l'adsorption de U sur le corindon requière la présence d'ions phosphate et est liée non linéairement à la couverture surfacique en phosphate. La quantité d'uranyle adsorbée augmente également de façon non linéaire avec une augmentation de la valeur de $[\text{U}]_{\text{I,AQ}}$. En appliquant les équations de Freundlich et de Langmuir près de l'équilibre ($t_{\text{R}} = 3$ jours) pour une valeur de $[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$ donnée, il apparaît que l'adsorption des ions uranyle sur le corindon est décrite au mieux ($R^2 > 0,99$) par l'isotherme de Langmuir. La valeur de la constante d'équilibre de Langmuir diminue lorsque $[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}$ augmente. Ceci suggère que l'adsorption des ions uranyle sur le corindon a lieu sur de multiples sites de surfaces modifié par les ions phosphate et/ou au travers de multiples mécanismes d'adsorption. Aux incertitudes expérimentales près, l'ajout d'ion uranyle augmente légèrement la quantité d'ions phosphate adsorbée (figure 65), ce qui suggère que les ions phosphate et uranyle peuvent être co-adsorbés sur le corindon.

3.2.2 Variations du potentiel ζ du corindon avec l'adsorption d'uranyle

L'effet de la concentration initiale en uranyle ($[\text{U}]_{\text{I,AQ}}$) des suspensions colloïdales sur la variation du potentiel ζ du corindon en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbés à pH 3,3 est reporté dans la figure 66.

La figure reporte également la courbe de variation du potentiel ζ du corindon en fonction de la quantité de phosphate adsorbée en l'absence d'uranyle, qui montre qu'une augmentation de l'adsorption d'ions phosphate entraîne une diminution du potentiel ζ . (figure 45, discutée au chapitre 4.3). À des taux de recouvrement surfaciques faibles ($\leq 20\mu\text{mol/g}$) où le mécanisme d'adsorption est principalement la complexation de surface, la décroissance du potentiel est linéaire et la droite de corrélation présente une forte pente⁴⁰. À des taux de recouvrement surfaciques élevés ($> 20\mu\text{mol/g}$) où le mécanisme de sorption correspond principalement à une précipitation de surface, la décroissance est linéaire et présente une pente plus faible⁴⁰.

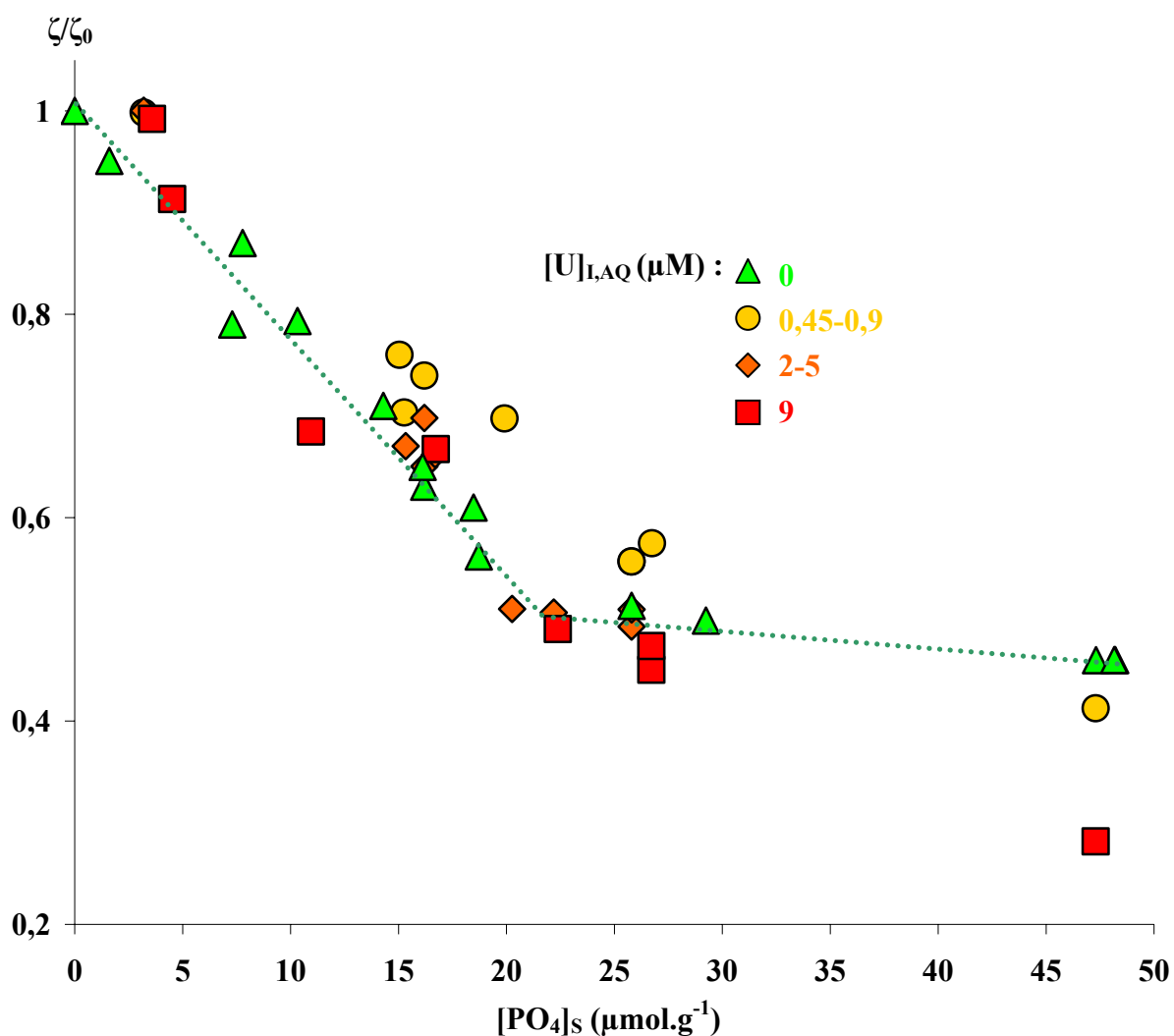


Figure 66 : variation relative du potentiel ζ des colloïdes de corindon en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbés ($[\text{PO}_4]_s$) à pH 3,3 après un temps de réaction de 3 jours : effet de la concentration initiale en uranyle ($[\text{U}]_{i,AQ}$).

La figure 66 montre que l'addition et la (co)adsorption de faibles concentrations d'ions uranyle (0,45-0,9 μM), dans des conditions conduisant à de faibles taux de couverture en ions phosphate ($15 \mu\text{mol/g} < [\text{PO}_4]_s < 25 \mu\text{mol/g}$) et où ces derniers sont principalement présents sous forme de complexes de surface, déplace le potentiel ζ vers des valeurs plus élevées que celles observées en l'absence d'ions uranyle. Ceci suggère la formation de complexes surfaciques ternaires qui impartissent à la surface des charges négatives moins importantes que celles imparties par les complexes formés en l'absence de U. Pour les concentrations élevées en U, les valeurs de potentiel ζ observées sont similaires ou inférieures à celles obtenues dans les suspensions ne contenant pas de U. Un accroissement de la concentration en U ($0,9 \mu\text{M} \leq [\text{U}]_{i,AQ} \leq 9 \mu\text{M}$) augmente les charges surfaciques négatives. Ces résultats suggèrent la formation de complexes surfaciques ternaires additionnels, qui impartissent à la surface des charges surfaciques plus négatives que celles observées pour les complexes surfaciques formés en absence de U. Ainsi, l'ensemble de ces résultats suggèrent, qu'à faible concentration de la surface en phosphate, il se forme différents types de complexes de surface ternaires dont la proportion dépend de la concentration en U.

L'addition d'uranium(VI) à des suspensions riches en ions phosphate (possédant des valeurs de potentiel ζ basses à cause de la précipitation de surface de phosphate d'aluminium sur le corindon) entraîne une décroissance du potentiel ζ et suggèrent la prédominance d'un unique processus d'adsorption/espèce de U, à des taux de recouvrement élevés de la surface en ions phosphate.

Notons que pour des concentrations en ions phosphate adsorbés inférieures à 4 $\mu\text{mol/g}$ (c'est-à-dire $[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}} \leq 10\mu\text{M}$), l'uranyle ne s'adsorbe pas (figure 63) et il n'y a pas de changement significatif du caractère de la surface (chapitre 3.2.1). Le manque d'affinité entre le corindon et le cation uranyle aqueux libre (qui est l'espèce uranyle aqueuse prédominante à pH 3,3) peut donc, au moins en partie, être expliqué par la répulsion électrostatique entre la surface fortement chargée positivement des colloïdes de corindon et l'espèce UO_2^{2+} .

3.2.3 Expériences IRTF RTA *in situ*

Classiquement, l'uranyle adsorbé devrait donner une réponse dans la zone des 890-930 cm^{-1} (vibrations d'élongations antisymétriques)^{223 224 225}. Cependant, à cause du seuil de transmission du cristal RTA et de la fenêtre de travail du détecteur MCT (limite inférieure aux alentours de 900 cm^{-1}) et de la forte absorbance du corindon dans cette zone, les bandes d'absorption caractéristiques de l'ion uranyle sont difficilement observables. En revanche, des informations sur les complexes formés dans le système ternaire corindon / phosphate / uranyle peuvent être obtenues à partir de l'étude des vibrations d'élongation P-O. L'interface alumine / solution uranyle phosphatée a donc été analysée *in situ* par spectroscopie IRTF-RTA pour suivre l'évolution au cours du temps des vibrations d'élongation P-O qui donnent des informations sur l'environnement de coordination du phosphate adsorbé.

Faibles concentrations en ions phosphate (< 50 μM)

Dans cette expérience à pH 3,3, une couche de colloïdes a été mise en contact avec un électrolyte à 0,01M NaCl. Le spectre de référence a été pris quelques minutes après la mise en contact. Au bout de trois heures, des ions phosphate ont été introduits dans le système ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}} = 17\mu\text{M}$). Après un temps de contact colloïdes/solution phosphatée de 3 heures, la solution est ajustée à une concentration initiale en U(VI) de 3,3 μM , par ajout d'une solution mère uranyle au système. Un second ajout (de 3,3 μM) a été effectué 3 heures après le premier. Les spectres IR obtenus au cours du temps sont reportés sur la figure 67.

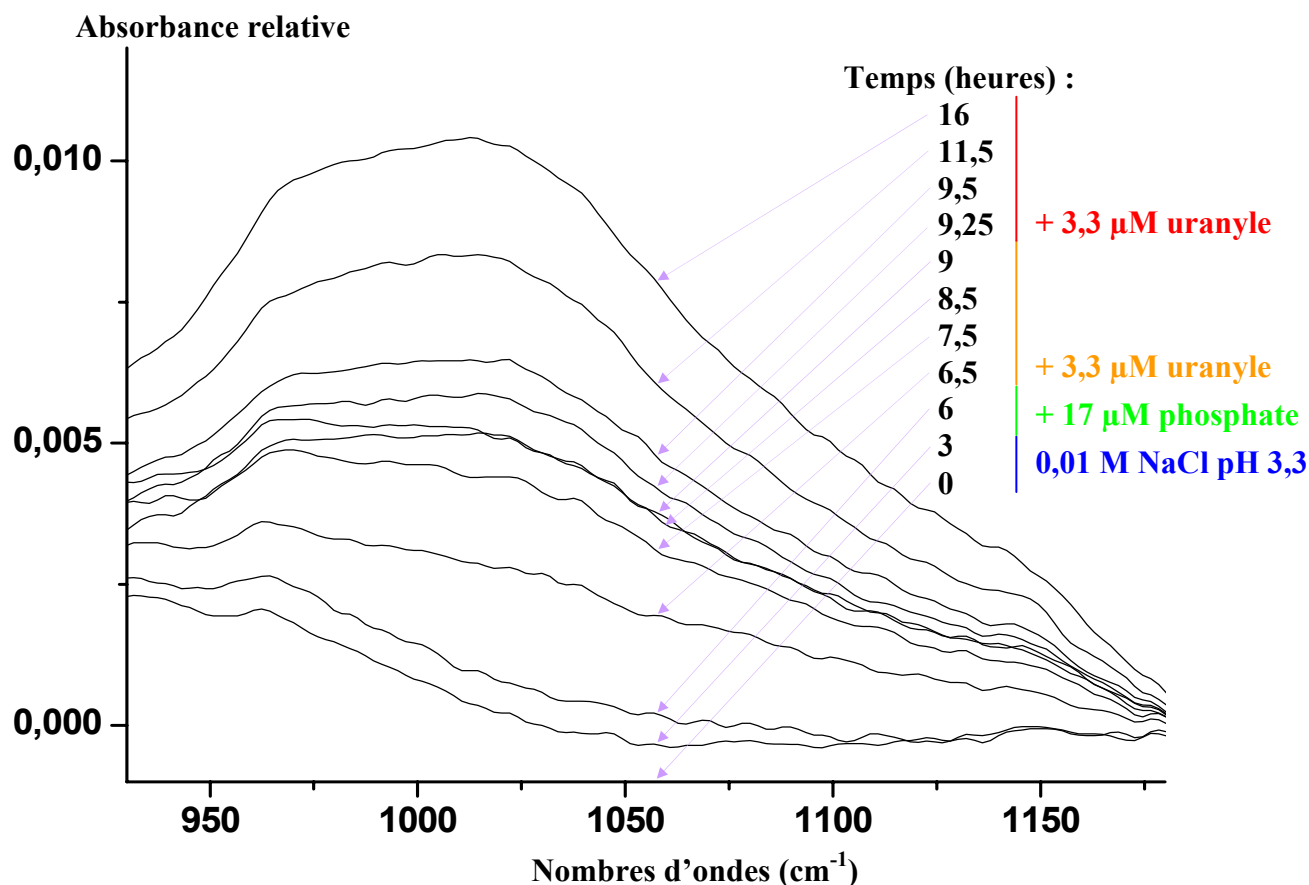


Figure 67: spectres IRTF-RTA de l'interface corindon / solution (0,01M NaCl) obtenus en fonction du temps, au cours de l'expérience de sorption de l'ion uranyle réalisée à faible concentration aqueuse initiale en phosphate (17 μ M) : effet de la concentration aqueuse en U(VI) (0 μ M, 3,3 μ M et 6,6 μ M) de la solution phosphatée. Les colloïdes de corindon sont pré-équilibrés avec la solution 0,01M NaCl à pH 3,3 pendant 3 heures avant l'ajout au système des ions phosphate (à t=3h) et uranyle (à t=6h. et à t=9h.).

Lors du pré-équilibrage entre les colloïdes et la solution électrolyte (0,01M NaCl) à pH 3,3), il apparaît un faible signal qui n'évolue plus après 3 heures (figure 67 ; t=3 h). Ce signal est attribué aux réorganisations structurales des groupes hydroxyles de surface dues à l'hydratation de la surface (chapitre 2). Les spectres obtenus après l'ajout d'ions phosphate (17 μ M) à la solution, et un temps de contact corindon / solution phosphatée de 3 heures (figure 67 ; t=6 h.), ne diffèrent guère de ceux enregistrés en l'absence de phosphate, i.e. à la fin de la phase de pré-équilibrage corindon/solution. Cette expérience est faite dans des conditions où la surface du corindon est majoritairement peuplée de complexes de l'ion phosphate ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}} < 50 \mu\text{M}$). Dans ce cas, l'absorbance varie très peu au cours de l'adsorption des ions phosphate sur le corindon (chapitre 3).

En revanche, après l'ajout d'ion uranyle (3,3 μ M) à la solution, le spectre évolue rapidement dans la zone caractéristique des vibrations d'élongation P-O (850 à 1250 cm^{-1} ⁶⁶). Le spectre devient mieux défini et présente un déplacement hypsochromique (figure 67, 6,5 h. $t \leq 9$ h.). Après deux heures de contact entre le corindon et la solution uranyle (figure 67 ; t=8,5 h. et 9 h.), les spectres obtenus n'évoluent quasiment plus. Après le second ajout d'ion uranyle à la solution, l'absorbance augmente à nouveau (figure 67 ; 9,25 h. $\leq t \leq 16$ h.). Les concentrations en ions phosphate et uranyle en solution sont inférieures à la limite de détection par le spectroscope. Or une augmentation de la concentration en ions uranyle en

solution entraîne une augmentation de l'absorbance sur les spectres. Ceci prouve qu'il se forme des complexes phosphate-uranyle à la surface du corindon.

La décomposition du spectre de l'interface alumine / solution obtenu pour des concentrations aqueuses initiales en ions uranyle et phosphate respectivement égales à $3,3\mu\text{M}$ et $17\mu\text{M}$ (figure 67, $t=7,5$ h.) fait ressortir des bandes à ~ 1107 , 1024 et 971 cm^{-1} (figure 68).

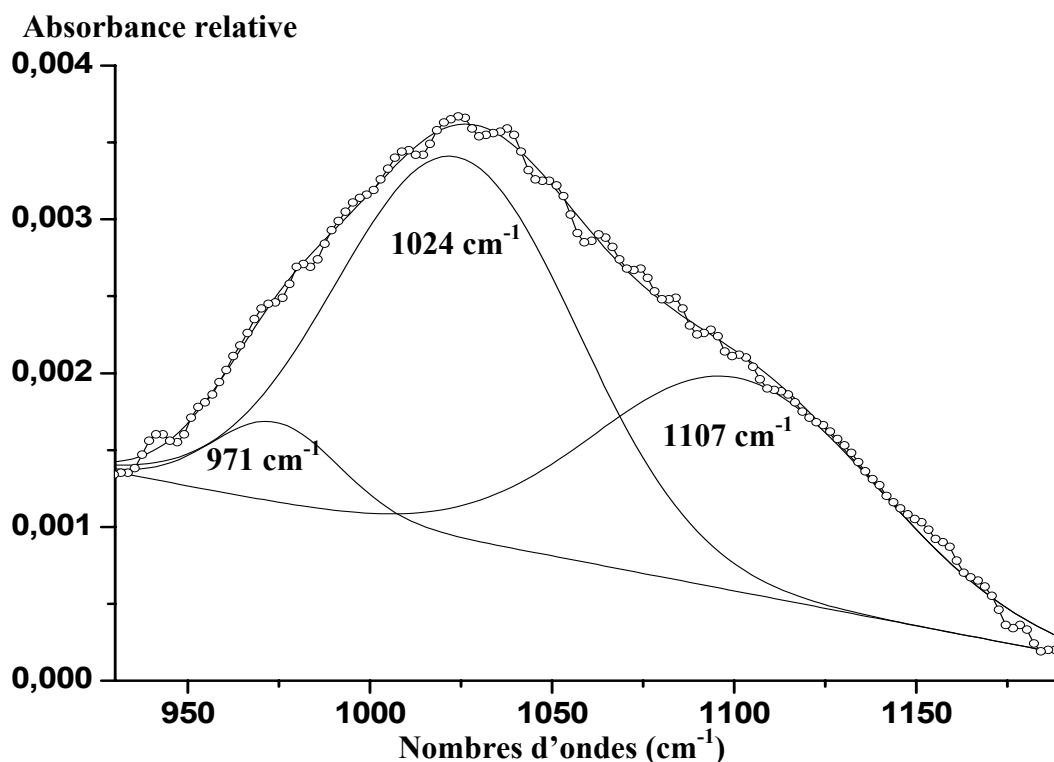


Figure 68 : décomposition du spectre de l'interface alumine / solution (figure 67, $t=7,5$ h.) obtenu pour des concentrations aqueuses initiales en ions uranyle et phosphate respectivement égales à $3,3\mu\text{M}$ et $17\mu\text{M}$.

Les bandes apparaissant à 1024 et 971 cm^{-1} pourraient être attribuées à la formation de Gibbsite. Ceci est sans doute partiellement vrai, mais l'augmentation d'intensité observée en absence d'ions uranyle (les six premières heures) est nettement moindre que celle mesurée dans les heures suivantes. De plus, la bande à 1107 cm^{-1} ne correspond pas à la formation de Gibbsite, ou à l'une des phases formées observées dans le chapitre 2 (tableau 6). Enfin, ces fortes bandes ne peuvent pas non plus être attribuées à la formation de complexes d'ions phosphate à la surface du corindon (chapitre 3, tableau 12). La décomposition d'un spectre obtenu à un temps plus long ($t=16$ h.), pour une concentration en ions uranyle ajoutée au système de $6,6\mu\text{M}$, comporte également des pics à 1107 , 1024 et 971 cm^{-1} (figure 69).

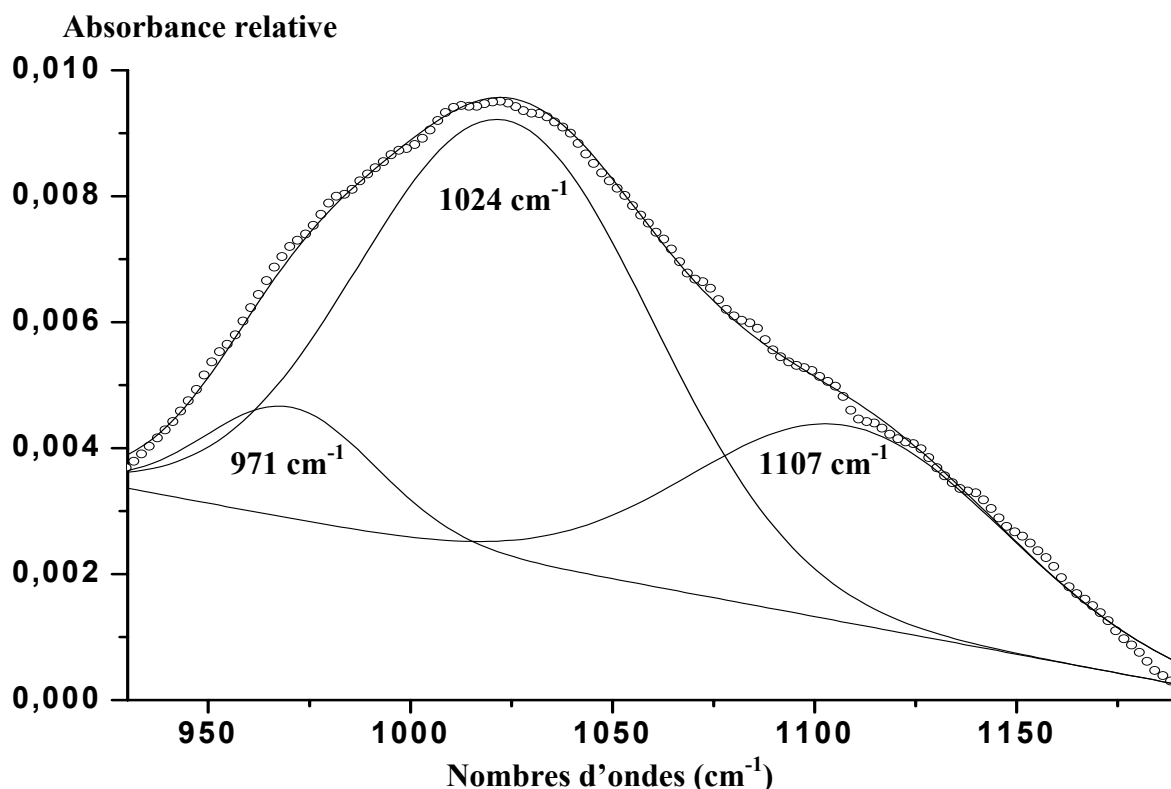


Figure 69 : décomposition du spectre de l'interface obtenu après un temps de contact long alumine / solution (figure 67, $t=16$ h.), pour des concentrations en ions uranyle et phosphate respectivement égales à $6,6\mu\text{M}$ et $17\mu\text{M}$.

Ainsi, il existe une forte corrélation entre l'intensité de ces trois bandes, quel que soit le temps et la concentration en ion uranyle. Ceci montre que le spectre est majoritairement composé de pics résultants de bandes de vibration d'une espèce surfacique unique, comme un complexe surfacique de type phosphate d'uranyle.

Dans la littérature, il existe peu de données concernant l'effet de la coordination des ions uranyle et phosphate sur la vibration d'élongation P-O. Des micas d'uranyle ont été étudiés²²⁶. Le spectre de la H-autunite a été enregistré dans le cadre de la présente étude (annexe I). Des bandes de vibrations d'élongations de P-O dans des complexes d'U(VI)-phenylphosphate ont également été reportées²²⁷. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 19.

Les valeurs mesurées dans cette étude (971 , 1024 , 1107 cm^{-1}) sont proches de celles reportées pour certains micas (métatorbernite), mais pas de celles mesurées pour la H-autunite. Elles sont par contre très proches (pour les vibrations à 971 et 1107 cm^{-1}) de celles reportées pour les vibrations P-O dans des complexes d'U(VI)-phenylphosphate.

Ainsi, notre étude IRTF-RTA montre que l'ion uranyle s'adsorbe rapidement à la surface du corindon, pour de faibles concentrations en ions phosphate de la solution. Elle suggère que, à faible concentration en ions phosphate, des complexes de surface de phosphate d'uranyle sont formées à la surface du corindon et sont caractérisées par des bandes à 1107 , 1024 et 971 cm^{-1} .

	<i>Espèce</i>	<i>Bandes d'absorption (cm⁻¹)</i>
<i>Micas d'uranyle</i>	<i>Méta-torbenite</i> ($\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$)	1104 ; 1022 ; 978 ²²⁶
	<i>Autunite</i> ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12(\text{H}_2\text{O})$)	1118 ; 1074-1048 ; 985-983 ²²⁶
	<i>Méta-autunite</i> ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2-6(\text{H}_2\text{O})$)	1118 ; 1074-1048 ; 985-983 ²²⁶ 1118, 1050, 1026, 912 ²²⁸
	<i>Saléeite</i> ($\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	1117 ; 1054 ; 985 ²²⁶
	UO_2PhP (PhP = acide phénylphosphonique)	1110 ; 968 ²²⁷
<i>v P-O-U</i>	$\text{UO}_2(\text{DPhP})_2$ (DPhP = acide diphenylphosphonique)	1109 ; 997 ²²⁷
	$\text{UO}_2(\text{DPhPO})_2$ (DPhPO = diphenylphosphate)	1096 ; 940 ²²⁷

Tableau 19 : bandes d'absorption reportées pour des micas d'uranyle ^{226 228} et pour des vibrations P-O-U ²²⁷.

Fortes concentrations en ions phosphate

Une expérience a été réalisée selon la même procédure qu'au paragraphe précédent, à la différence près que l'expérience a été conduite en utilisant une concentration aqueuse initiale en ions phosphate de 200 μM (au lieu de 17 μM dans l'expérience précédente). Les spectres obtenus au long des processus d'adsorption sont exposés sur la figure 70.

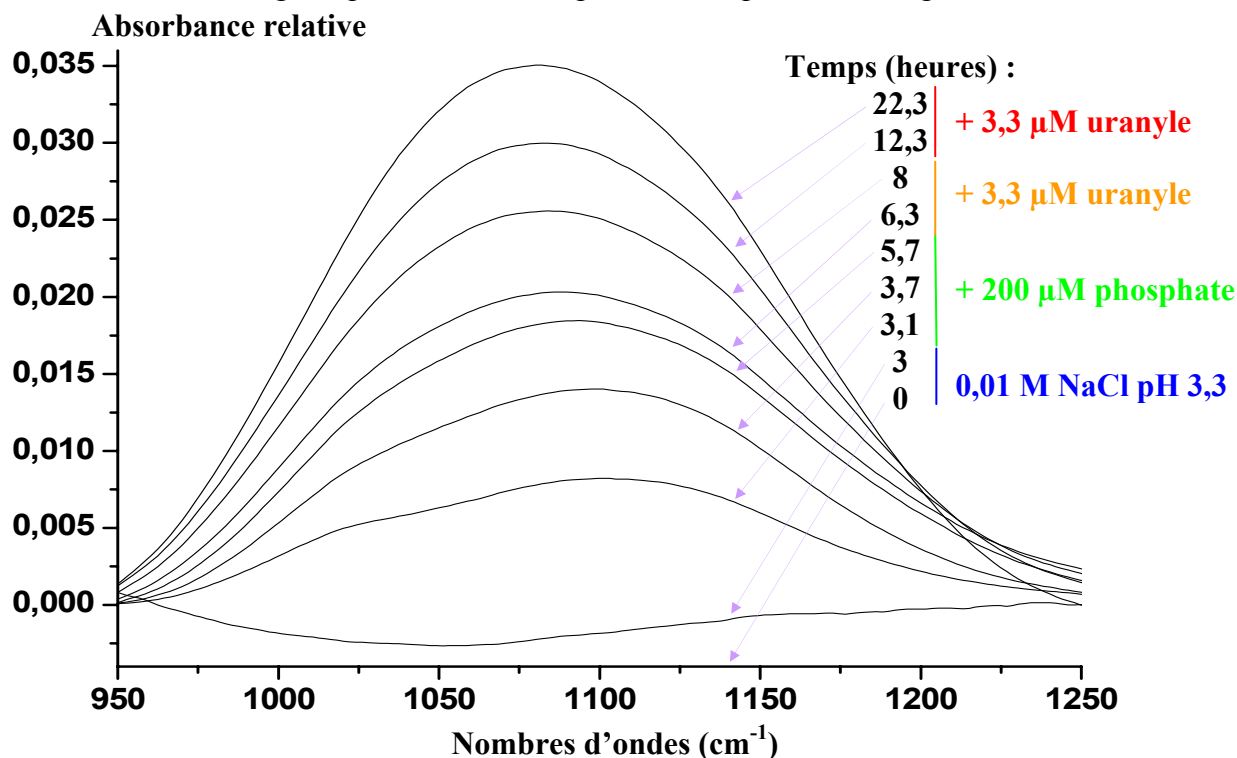


Figure 70 : spectres IRTF-RTA de l'interface corindon / solution (0.01M NaCl) obtenus en fonction du temps, au cours de l'expérience de sorption de l'ion uranyle réalisée à forte concentration aqueuse initiale en phosphate (200 μM). Concentrations aqueuses en U(VI) de 0 μM , 3,3 μM puis 6,6 μM . Les colloïdes de corindon sont pré-équilibrés avec la solution 0,01M NaCl à pH 3,3 pendant 3 heures avant l'ajout au système des ions phosphate (à t=3h) et uranyle (à t=6h. et à t=9h.).

Contrairement à l'expérience effectuée à faible concentration en ions phosphate, l'absorbance augmente de façon importante après l'ajout d'ions phosphate (200 μM). Elle continue de croître pendant les 3 heures de contact phosphate/corindon précédant l'introduction des ions uranyle (figure 70, de 3 heures à 5 heures 40 minutes).

La décomposition des spectres fait ressortir des bandes aux environs de 1036, 1077 et 1129 cm^{-1} . La proportion relative de la bande à 1129 cm^{-1} varie avec le temps de contact phosphate/corindon. La bande à 1129 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation P-O des ions phosphate adsorbés. Sa position est en accord avec celle reportée dans la littérature (tableau 12, page 80).

L'addition d'ions uranyle (3,3 μM) au système corindon / solution phosphatée n'induit pas de changement significatif dans la forme et l'évolution des spectres (figure 70, $t > 6$ h.). La décomposition des spectres fait à nouveau ressortir des bandes aux environs de 1036, 1077 et 1129 cm^{-1} (alors que des bandes à 971, 1024, 1107 cm^{-1} étaient observées à faible concentration en ions phosphate). Ceci est sans doute dû à la forte absorbance du précipité de phosphate d'aluminium. L'absorbance continue d'augmenter, traduisant le fait que la précipitation de surface continue (bande à 1129 cm^{-1}), de même que la réorganisation structurale des groupements aluminols de surface..

Ainsi, à des taux de recouvrements élevés de la surface en ions phosphate, l'adsorption de l'ion uranyle sur le corindon se produit lors de la transformation du corindon en un précipité de surface de phosphate d'aluminium. Il est très peu probable que l'uranyle s'adsorbe en formant des complexes de surface phosphate-uranyle, tout au long de la formation d'un précipité de phosphate d'aluminium. Ceci est appuyé par le fait que les spectres ne montrent pas les bandes IR caractéristiques des complexes phosphate d'uranyle observés à faible concentration en ions phosphate. Les espèces de surface phosphate - uranyle formées, à forte concentration de surface des ions phosphate, présentent probablement des bandes d'absorption qui chevauchent les bandes dues aux groupements hydroxyle de surface et/ou au précipité de phosphate d'aluminium. Cela pourrait être le cas pour la formation d'un précipité de surface de type phosphate d'uranyle, ou pour l'incorporation de U(VI) dans un précipité de surface de phosphate d'aluminium.

4 Discussion et conclusion

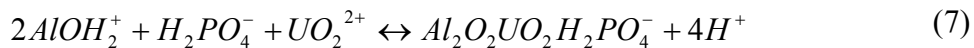
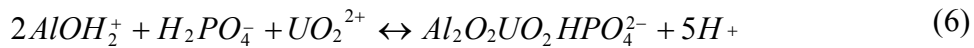
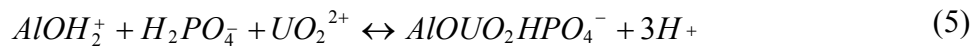
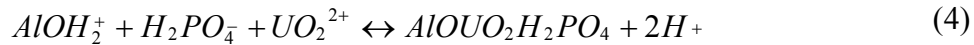
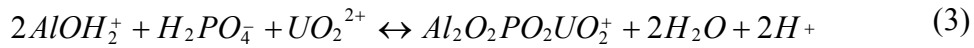
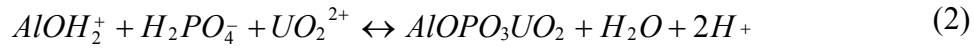
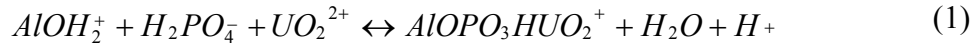
L'adsorption d'ions uranyle sur le corindon en présence d'ions phosphate, de même que la nature des espèces adsorbées, est fonction de la spéciation aqueuse et surfacique des ions phosphate, de l'affinité chimique de l'U(VI) pour les ligands dissouts et adsorbés, et des charges de surface du corindon. Aux faibles concentrations ($\leq 10\mu\text{M}$) dans les suspensions de corindon à pH 3,3, les ions phosphate sont adsorbés quantitativement ($[\text{PO}_4]_{\text{S}} \leq 4\mu\text{mol/g}$ sur du corindon à 2,5 g/l) par une réaction rapide d'échange de ligands avec les hydroxyles (comme le site mono coordonné AlOH). Ceci est favorisé par l'attraction électrostatique des ions H_2PO_4^- sur la surface alors chargés positivement⁴⁰. Le fait que l'ion uranyle ne s'adsorbe pas aux taux de couverture surfaciques en ions phosphate le plus bas pourrait être dû à :

- la répulsion électrostatique entre la surface du corindon chargée positivement et UO_2^{2+} (majoritaire en solution),
- une affinité relativement faible de UO_2^{2+} pour les ligands phosphate de surface.

L'adsorption de l'ion uranyle (figure 63) a été observée dans des conditions ($[\text{PO}_4]_{\text{L,AQ}} \approx 100\mu\text{M}$) où les complexes de phosphate d'uranyle représentent un fort pourcentage des espèces aqueuses uranyle (environ 60% de U(VI) en solution), où la concentration surfacique en ligands phosphate augmente ($[\text{PO}_4]_{\text{S}} = 15\text{-}20\mu\text{mol.g}^{-1}$ sur du corindon à 2,5 g.l⁻¹), et où la charge de surface du corindon est réduite. Ainsi, les caractéristiques de la solution et de la surface jouent un rôle dans l'adsorption de l'ion uranyle. Les expériences IRTF-RTA *in situ* menées sur le corindon à pH 3,3 avec des taux de recouvrement de la surface en ions phosphate allant de faibles à modérés montrent que U(VI) est adsorbé au travers d'une coordination avec les groupes phosphate. L'addition d'ions uranyle aqueux (3-7 μM) au système corindon/ solution phosphatée fait apparaître des bandes à 1107, 1024 et 971 cm^{-1} , dont l'intensité croît de façon rapide et simultanée. Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation P-O des ions phosphate adsorbés en tant que complexes de surface ternaires U-PO_4 . Les formes possibles des ions uranyle et phosphate à la surface du corindon sont regroupées dans le tableau 20, ainsi que des réactions d'échange de ligand surfaciques se produisant en l'absence d'ions uranyle⁴⁰.

Les réactions d'échange de ligands en absence d'ions uranyle incluent la formation de complexes surfaciques d'ions phosphate en sphère interne, déprotonés (9-10) et protonés (11-12), en tant qu'espèces monodentates ou bidentates binucléaires. Les informations spectroscopiques présentées ici ont été complétées par des mesures de potentiel ζ montrant des changements de la charge de surface dues aux processus d'adsorption. Les données concernant le potentiel ζ suggèrent la formation d'espèces de surface ternaires dépendantes de la concentration aqueuse initiale en U(VI). L'adsorption de U aux concentrations très faibles ($\leq 1\mu\text{M}$) induit des charges de surfaces moins négatives qu'en présence de complexes de surfaces d'ions phosphate seuls, et peut se produire par des réactions de formation de complexes dans lesquelles un groupement phosphate est directement coordonné à la surface (tableau 20, réactions 1, 2 et 3). La formation de complexes de sphère interne, dans lesquels U joue le rôle de pont entre les groupes de surface aluminols et les ions phosphate (tableau 20, réactions 4 à 7), peut se produire à des concentrations aqueuses en ions uranyle plus élevées (de 2 à 10 μM) pour lesquelles on observe une diminution du potentiel ζ avec la concentration aqueuse initiale en U(VI). Les complexes dans lesquels les ions uranyle sont liés à la surface avec un ligand pontant et sont intercalés entre deux molécules de ligand sont aussi possibles. La formation d'espèces de surface similaires a été observée dans les systèmes ternaires uranyle/citrate/alumine²²⁴ et uranyle/citrate/goethite²²⁹.

Réactions de complexation possibles des ions uranyle et phosphate à la surface du corindon



Réactions de complexation des ions phosphate à la surface du corindon

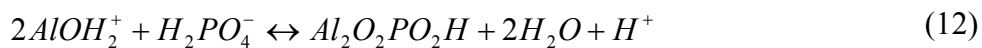
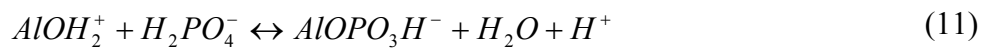
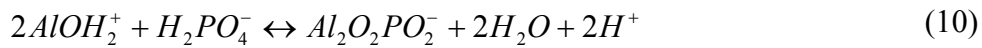
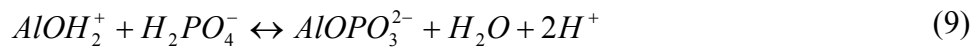
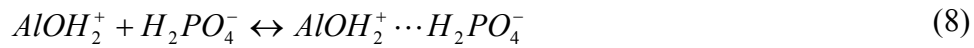


Tableau 20 : réactions possibles de complexation de surface entre les ions uranyle et phosphate et la surface du corindon.

Aux taux de recouvrement élevés de la surface en ions phosphate, les expériences IRTF-RTA *in situ* montrent que l'adsorption des ions uranyle se produit au cours de la transformation de la surface du corindon en un précipité de surface secondaire de phosphate d'aluminium. Les ions uranyle sont adsorbés quantitativement sur la surface phosphatée du corindon, probablement en tant que complexes de surface de phosphate d'uranyle. L'introduction d'ions uranyle au cours de la formation de précipité de surface de phosphate d'aluminium diminue les valeurs du potentiel ζ , indépendamment de la concentration aqueuse initiale aqueuse en ions uranyle. Ce phénomène apparaît également en augmentant le temps de réaction et la quantité de précipité de phosphate d'aluminium se formant dans les systèmes dépourvus d'ions uranyle. Ceci laisse supposer la formation d'un précipité de surface de phosphate d'uranyle ou, plus probablement, l'incorporation des ions uranyle dans le réseau du précipité de surface de phosphate d'aluminium. En résumé, cette étude présente de nouvelles données IRTF-RTA obtenues *in situ* qui mettent en évidence la formation de complexes

surfaciques de phosphate d'uranyle sur les oxydes d'aluminium. Il apparait donc que les complexes de surface ternaires et les précipités de phosphate d'aluminium peuvent jouer un rôle primordial dans la rétention des ions uranyles dans les systèmes naturels de subsurface riches en phosphate. Ceci doit être pris en compte dans les codes géochimiques afin de raffiner les modèles prédictifs concernant le cycle de migration des ions uranyle dans les sols, ou autour des sites de stockage de radioéléments.

Conclusions et perspectives

Dans cette thèse, nous avons étudié les mécanismes de la (co)adsorption des ions phosphate et uranyle à la surface du corindon colloïdal. Nous avons étudié l'influence de paramètres tels que le temps de réaction, le pH et les concentrations en ions phosphate et uranyle qui contrôlent la spéciation aqueuse des ions et les caractéristiques de la surface.

Notre travail constitue la seule étude, à ce jour, visant à identifier les espèces de surface des ions phosphate et uranyle formées *in situ* à l'interface alumine - solution, et ceci au cours du processus d'adsorption et de la dissolution du corindon. Aborder l'étude de la spéciation de surface par le suivi des modifications de l'interface minéral-solution au cours du temps est une approche novatrice qui donne des informations sur l'influence des réajustements structuraux de l'interface et/ou des phénomènes de dissolution-reprécipitation.

Les techniques utilisées pour l'étude de la spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon – solution sont la zétamétrie et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-RTA). La zétamétrie a permis d'étudier le potentiel et la charge imparties à la surface par les réactions de protonation des hydroxyles de surface ou d'adsorption, et de donner des informations indirectes sur les espèces surfaciques. La spectroscopie IRTF-RTA a permis d'identifier les espèces à l'interface corindon / solution.

La spectroscopie IRTF-RTA permet de sonder la surface de couches de colloïdes déposées (« coating ») sur le cristal RTA et mises au contact d'une solution aqueuse. Pour la première fois, nous avons montré que la caractérisation des dépôts par la CPM permet de garantir la reproductibilité des analyses IR, aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à suivre la modification de la surface du corindon au contact de solutions aqueuses à différents pH par spectroscopie IRTF RTA. Dans la littérature, de telles études préliminaires ne sont jamais rapportées. Nous avons montré qu'à pH 3,3, l'hydratation de la surface du corindon conduit, au bout de quelques heures (≈ 3 h.), à une réorganisation de la structure interfaciale qui s'apparente à une boehmitisation, voire une bayeritisation de la surface suivant le schéma suivant :



Si les données thermodynamiques ne permettent pas de trancher sur la formation d'une phase particulière pour les pH supérieurs, l'analyse infrarouge prouve la formation rapide d'une boehmite bien cristallisée pour un pH de 4,5, probablement par des processus de dissolution / reprécipitation. Pour un pH de 7, la spectroscopie IR ne permet pas d'identifier clairement la ou les phases nouvellement formées mais suggère la formation d'une pseudo-boehmite plus ou moins amorphe.

Nous avons ensuite étudié l'adsorption des ions phosphate sur le corindon. L'adsorption se produit par chimisorption car elle déplace la valeur du point isoélectrique de l'alumine (8,2) vers des pH plus faibles. Nous nous sommes focalisés sur les pH acides :

- où la charge de surface positive et la dissolution de l'alumine peuvent favoriser différents mécanismes d'adsorption, *i.e.* la formation de complexes de sphère interne (CSI), de complexes de sphère externe (CSE) et de précipités de surface de phosphate d'aluminium,
- où le pourcentage d'adsorption est maximal, indépendant du pH ($pH < 6$), et décroît avec la concentration aqueuse en P (ce qui indique plusieurs mécanismes/sites d'adsorption).

L'étude a été réalisée à un pH de 3,3 pour lequel la modification de l'alumine se limite uniquement à une hydratation de surface qui s'apparente à une boehmitisation ou bayeritisation de surface. On s'est placé dans des conditions optimales pour l'étude des mécanismes d'adsorption des ions phosphate en milieu acide.

En utilisant des expériences traditionnelles en réacteur fermé, des mesures du potentiel ζ et la spectroscopie *in situ* IRTF-RTA, nous avons identifié les espèces de surface se formant sur le corindon au cours du processus d'adsorption. Les diverses méthodes utilisées ont permis de conclure que les ions phosphate s'adsorbent sur le corindon à pH acide (3,3) par une combinaison de réactions de complexation de surface et de précipitation de surface. La contribution relative de ces réactions dépend du taux de recouvrement de la surface par les ions phosphate et du temps de contact corindon / solution.

À faible taux de recouvrement de la surface (à des concentrations de phosphate en solution inférieure à 100 μM), l'adsorption des ions phosphate par des réactions d'échange de ligands de surface à des sites hydroxyles mono-coordonnés, et par la formation de CSE, est accréditée par les résultats expérimentaux, à savoir :

- l'augmentation de l'adsorption quand la force ionique augmente,
- la forte décroissance linéaire du potentiel ζ avec la concentration de phosphate à la surface,
- la décroissance des constantes de vitesse d'adsorption avec la concentration surfacique en phosphate, du fait d'une diminution des sites AlOH disponibles.

Des informations sur la cinétique des réactions de complexation de surface ont été obtenues en confrontant les variations de potentiel ζ et les spectres IRTF-RTA de l'interface corindon/solution. La réorganisation de l'interface due à l'hydratation de surface explique la variation du potentiel ζ avec le temps de contact colloïdes / solution. Ainsi, les réactions de complexation de surface des ions phosphate sont rapides, mais ont lieu sur une interface qui se réorganise au cours des premières heures de contact corindon/solution.

Par contre, à fort taux de recouvrement de la surface par les ions phosphate (à des concentrations de phosphate en solution $\geq 100\mu\text{M}$), les analyses IR de l'interface corindon / solution phosphatée montrent que l'adsorption continue sur plusieurs jours. L'absorbance dans la région $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ augmente avec le temps de contact corindon / solution phosphatée et la concentration aqueuse initiale des ions phosphate. Les spectres présentent une bande à 1137 cm^{-1} dont la position est proche de celles reportées pour la vibration d'élongation P-O de phases (éventuellement précipités de surface) type phosphate d'aluminium. La formation d'un précipité de surface est aussi compatible avec les résultats expérimentaux obtenus à fort taux de recouvrement de la surface par le phosphate : constantes de vitesse d'adsorption faibles et faible dépendance de la valeur de ζ vis-à-vis du temps de contact et de la concentration en phosphate. Les spectres IR montrent que la précipitation de surface s'accompagne de l'apparition de bandes d'absorption à des positions caractéristiques des vibrations de déformation O-H *i.e.* d'une réorganisation des groupements hydroxyles due à la diminution du potentiel et des charges surfaciques. Cette étude montre que l'interface corindon/solution phosphatée évolue durant de longues périodes, du fait de la formation de précipités de surface qui conduit à des réorganisations significatives des hydroxyles de surface et qui continue tout au long de la dissolution du corindon.

À partir de ces résultats, nous avons abordé l'étude des mécanismes d'adsorption de l'ion uranyle ($0\text{-}10\mu\text{M}$) dans des suspensions d'alumine à pH 3,3, pour des concentrations en ions phosphate favorisant soit la formation de complexes de surface de l'ion phosphate, soit la formation de précipités de surface de type phosphate d'aluminium. Nous avons montré que :

- l'ion uranyle ne s'absorbe pas sur l'alumine en l'absence d'ions phosphate,

- la quantité d'ions uranyle adsorbée à la surface augmente de manière non-linéaire avec la concentration surfacique en ions phosphate et la concentration initiale en ions uranyle. Ces faits indiquent qu'il se forme dans les suspensions de corindon des espèces de surface auxquelles participent à la fois les ions phosphate et uranyle, et que différents mécanismes d'adsorption sont impliqués. Cela est confirmé par les variations de potentiel ζ . Aux faibles concentrations en ions phosphate ($<200\mu\text{M}$) et ions uranyle ($0,5\text{-}\mu\text{M}$), la (co)adsorption des ions phosphate et uranyle se traduit par une surface de corindon chargée moins négativement que celle observée en l'absence de l'actinide. Une augmentation de la concentration en ions uranyle ($1\text{-}10\mu\text{M}$) résulte en la formation d'espèces de surface phosphate – uranyle distinctes, qui impartissent à la surface une charge négative croissante. Les spectres IR montrent que des ajouts répétés d'ions uranyle ($3\text{-}7\mu\text{M}$) au système corindon / solution phosphatée ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}}=17\mu\text{M}$) résulte en l'apparition de bandes d'absorption fortement corrélées à ~ 1107 , $\sim 1024\text{ cm}^{-1}$ et 971 cm^{-1} . Ces bandes ne sont pas observables en l'absence de ions uranyle et sont attribuées ici à des vibrations d'élongation P-O-U des complexes de surface phosphate-uranyle. À forte concentration en ions phosphate ($>200\mu\text{M}$), l'ajout d'ions uranyle (de 0 à $10\mu\text{M}$) au système corindon/solution phosphatée induit uniquement une diminution du potentiel et des charges à l'interface. La spectroscopie IR confirme que l'adsorption d'uranyle se produit au cours de la transformation massive de la surface du corindon en phosphate d'aluminium (ce qui ne permet pas de d'identifier les espèces uranyle formées). Dans ces conditions, il est peu probable que les ions uranyle et phosphate forment des complexes de surface ternaires sur cette surface modifiée, et les mécanismes envisageables sont plutôt l'incorporation de U dans le réseau du précipité de surface et / ou la précipitation de surface de phosphate d'uranyle.

En conclusion, cette étude a montré que plusieurs espèces de surface phosphate-uranyle se forment à l'interface, et que leur proportion relative dépend des concentrations surfaciques (et aqueuses) en ions phosphate et uranyle. Elle est la première à apporter une évidence spectroscopique de la formation de complexes de surface ternaires phosphate – uranyle à l'interface (hydr)oxyde d'aluminium / solution. Elle suggère également que la formation de précipités de surface de phosphate d'aluminium et/ou de précipités de surface de phosphate d'uranyle sont des processus permettant de piéger des quantités importantes d'uranyle sur des (hydr)oxydes d'aluminium. Des études par Spectrofluorimétrie Laser Résolue en Temps sont en cours de réalisation et permettront de préciser les environnements de coordination de U à la surface du corindon, en présence d'ions phosphate.

L'approche novatrice mise en œuvre pour l'étude de l'interface corindon/ions phosphate/ions uranyle pourrait être étendue à d'autres systèmes minéral/ligands/cations métalliques. Les moyens utilisés recèlent un grand potentiel ; ils peuvent donner accès à des informations indispensables à une compréhension globale des systèmes, car les études sont menées en fonction de différents paramètres physico-chimiques, en temps réel et *in situ*. Le couplage du montage IRTF-RTA avec le nouveau microscope CPM *in situ* en milieu liquide et en temps réel devrait également permettre une analyse quantitative fiable des systèmes étudiés. Ce dernier pourra de plus fournir des renseignements sur la formation des précipités de surface en cours d'expérience. De telles études pourraient permettre de mieux contraindre et de valider des simulations géochimiques. Par exemple, la présente étude montre que les phénomènes de précipitation de phosphates d'aluminium, de même que la complexation de surface, sont susceptibles de jouer un rôle de premier ordre dans l'immobilisation des ions uranyle au sein des systèmes naturels de subsurface. Ainsi, les codes géochimiques doivent tenir compte de ces processus pour prévoir les cycles de migration des ions uranyle, aussi bien dans les sols qu'autour des sites de stockage de radionucléides.

Tables et figures

Figures

Figure 1 : schéma de principe d'un cristal en réflexion totale atténuée (RTA) sondé par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).	29
Figure 2: photographie de l'intérieur d'une cellule RTA montrant un cristal ZnSe typiquement utilisé lors des expériences. Celui-ci est recouvert d'une couche de colloïdes de corindon (« aspect blanchâtre »).	29
Figure 3: schéma complet du montage IRTF RTA final, avec ses contraintes techniques.	31
Figure 4 : photographies du montage réel. Le spectroscope IRTF RTA (gauche) vient s'encastrent dans l'enceinte sous atmosphère contrôlée (droite) afin d'aligner le faisceau IRTF du spectroscope avec le cristal RTA qui est dans l'enceinte.....	32
Figure 5 : les images mesurées par microscopie interférométrique CPM (a) sont analysées par le logiciel (b), qui en extrait des informations afin de reconstruire une image avec une information en z (c). ..	34
Figure 6 : signal de franges typique, obtenu par CPM, et dont l'enveloppe varie lors du passage sur une surface.....	36
Figure 7 : enveloppes de franges obtenues en cas de réflexions multiples.	37
Figure 8 : vue CPM de profil d'une marche (a), avant (b) et après (c) traitement. La partie droite représente une surface nue (interface air/surface en rouge) ; à gauche, la surface est recouverte de colloïdes ; le traitement numérique (c) fait ressortir les interfaces colloïde/air (rouge) et colloïde/surface (vert).	37
Figure 9 : comparaison entre des enveloppes obtenues avec la surface nue (rouge) et une particule transparente (vert).....	38
Figure 10 : représentation schématique du système expérimental CPM.	39
Figure 11 : système d'illumination de l'échantillon. Le chemin optique suivi par la lumière blanche pour illuminer l'échantillon et le miroir de référence est symbolisé en rouge. Le trajet de retour, où les faisceaux se recombinaient, est indiqué en bleu.	39
Figure 12 : schéma récapitulatif de la procédure de dépôt.....	40
Figure 13 : évolution de la taille des particules dans une suspension de colloïdes de 350-490 nm en fonction du pH mesuré par zétamétrie.	41
Figure 14: schéma de la morphologie de la surface au niveau d'une marche. L'épaisseur maximale correspond à la plus grande différence d'altitude mesurée entre le support nu et la surface de la couche de colloïdes.....	43
Figure 15 : dépôt de colloïdes de corindon de 350-490 nm présentant une marche. Vue par microscopie classique (a), image CPM avec Z codé en niveaux de gris (b), reconstruction spatiale (c) et profil (d).	44
Figure 16 : dépôt de colloïdes de corindon de 80 nm présentant une marche. Vue par microscopie classique (a), image CPM avec Z codé en niveaux de gris (b), reconstruction spatiale (c) et profil (d).	44
Figure 17: vue CPM d'un cristal RTA en ZnSe (surface plane) sur lequel est déposé une couche de colloïdes de corindon de 80 nm de diamètre (taux de couverture : 22,6%). L'image de gauche correspond à l'image originale. L'image de droite correspond à l'image de gauche à laquelle ont été retirés les niveaux de gris attribués à la surface nue du cristal (en vert sur l'image).....	45
Figure 18 : évolution de l'épaisseur maximale d'une couche en fonction du nombre de dépôts standards successifs de colloïdes de corindon.	46
Figure 19 : évolution du taux de couverture (C, en %) de la surface en fonction du nombre de dépôts standards de corindon effectués, avec de colloïdes de 80 nm (rouge) et de 350-490 nm (bleu).....	46
Figure 20 : image MFA d'un dépôt (avec marche) de colloïdes de corindon de 350-490 nm (a), et profil correspondant (b). Image obtenue avec un MFA SMENA SCF050 en mode contact intermittent (« tapping »).	47
Figure 21 : image MEB d'un dépôt (avec marche) de colloïdes de corindon (350-490 nm) à différents grossissements : X 1000 (a) et X 20000 (b).	48
Figure 22 : image MEB d'un dépôt de colloïdes de corindon (80 nm) à différents grossissements : X 250 (a) et X 100000 (b).....	48
Figure 23: image MEB de colloïdes de corindon du lot « 350-490 nm » (grossissement : 20 000 X).	54
Figure 24 : analyse minéralogique par diffraction des rayons X du corindon utilisé.	55
Figure 25 : plan basal {0001} du corindon – non hydraté – terminé par des oxygènes. Atomes sombres = oxygène. Atomes clairs = aluminium.	56

Figure 26 : représentations de Lewis (a) et spatiale (b) de la surface hydratée du corindon en l'absence de ligands. Différentes protonations sont possibles, influençant la charge surfacique.....	57
Figure 27 plan basal {0001} du corindon –hydraté – terminé par des groupements hydroxyles. Atomes sombres = oxygène. Atomes clairs = aluminium. Atome sommitaux très clairs = hydrogène.	57
Figure 28 : vue de dessus de la surface de corindon {0001} en présence de molécules d'eau physisorbées. Atomes sombres = oxygène. Atomes clairs = aluminium. Molécules d'H ₂ O représentées en sphères pleines, liées à la surface par liaisons H.	58
Figure 29 : Mobilité électrophorétique, en fonction du pH, de colloïdes d'alumine (taille : 350-490 nm) en suspension dans une solution aqueuse 0,01M NaCl.....	60
Figure 30 : Spectre d'absorption (960-1200 cm ⁻¹) de α-Al ₂ O ₃ en contact avec une solution aqueuse à différents pH (NaCl 0,01M), en fonction du temps pour un pH donné (spectres à gauche), décomposé pour un pH donné et un temps donné (à droite).....	61
Figure 31 : Concentration totale en Al aqueux en fonction du pH. Les courbes correspondent aux valeurs en Al aqueux à l'équilibre avec différentes phases minérales (indiquées sur la figure) en présence de 0,01 M [NaCl]. Ces valeurs ont été calculées avec le logiciel CHESS d'après les données indiquées dans le tableau 7. Les points bleus correspondent à des points expérimentaux, obtenus après 14 jours de contact entre des colloïdes de corindon (2,5 g.l ⁻¹) et 0,01M [NaCl] (Mesure réalisée après centrifugation des suspensions avec un seuil de coupure à 15 nm).	63
Figure 32 : de la gauche vers la droite : représentation de la structure géométrique des ions H ₃ PO ₄ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ et PO ₄ ³⁻ possédant respectivement des symétries C _{3v} , C _{2v} , C _{3v} et T _d	77
Figure 33: Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion phosphate en fonction du pH, dans des solutions électrolyte 0,01 à 0,1 M NaCl maintenues à 298°K et à l'abri du CO ₂ atmosphérique, pour des concentrations totales en PO ₄ de 10 ⁻⁷ M à 10 ⁻³ M	78
Figure 34 : spectre IRTF-RTA de H ₂ PO ₄ ⁻ en solution (5*10 ⁻² M) sur cristal RTA en ZnSe à pH 4,5 montrant les bandes caractéristiques de cette espèce à 1155 cm ⁻¹ , 1076 cm ⁻¹ et 937 cm ⁻¹ ainsi qu'un épaulement à 1213 cm ⁻¹ . Le pic à 879 cm ⁻¹ est difficilement identifiable, car il est dans une zone très proche du seuil de coupure optique du cristal.	79
Figure 35 : spectre IRTF-RTA de H ₂ PO ₄ ⁻ à 10 ⁻³ M sur cristal RTA en ZnSe à pH 4,5 ; les pics observés sont à peine visibles par rapport au bruit de fond du spectroscope.....	79
Figure 36 : spectres IRTF RTA de l'ion phosphate à différents pH obtenus par Arai et Sparks , en se basant sur les recherches de Tejedor-Tejedor et Anderson	80
Figure 37 : fréquences actives en infrarouge de liaisons entre le phosphore et certains atomes	81
Figure 38: tracé en fonction du pH du pourcentage (a) et de la quantité (b) d'ions phosphate adsorbés ([PO ₄] _s) sur le corindon (2,5 g/l, 0,01 M NaCl), pour différentes concentrations aqueuses initiales ([PO ₄] _{LAQ}) et à différents temps de réaction (t _R)	82
Figure 39 : tracé en fonction du pH du potentiel ζ de colloïdes de corindon dans une suspension à 0,01 M NaCl, pour différentes concentrations aqueuses initiales en ions phosphate ([PO ₄] _{LAQ})	83
Figure 40 : tracé en fonction du temps du pourcentage d'ions phosphate adsorbés sur le corindon (2,5 g/L, 0,01 M NaCl) à pH 3,3, pour des séries réalisées à différentes concentrations aqueuses initiales en ions phosphate ([PO ₄] _{LAQ}). Chaque point est issu d'une expérience en réacteur fermé effectuée pour un temps de réaction donné (t _R) et avec une concentration initiale en ions phosphate donnée ([PO ₄] _{LAQ}).	85
Figure 41 : Valeurs du rapport t/q _t , où q _t est la quantité d'ion phosphate adsorbé dans des suspensions colloïdales de corindon à pH 3,3 (0,01M NaCl), en fonction du temps. Les données expérimentales sont reportées dans la figure 40.....	86
Figure 42 : valeurs de la capacité d'adsorption q _e (ronds rouges), et de la constante de vitesse d'adsorption k (carrés verts), en fonction de la concentration aqueuse initiale de phosphate de suspensions colloïdales de corindon à pH 3,3. Les valeurs ont été obtenues en appliquant l'équation du pseudo-second ordre aux données cinétiques de l'adsorption du phosphate reportées dans la figure 40.....	87
Figure 43: évolution des indices de saturation des minéraux Berlinite, Corindon et Boehmite en fonction de l'ajout de PO ₄ . La concentration est aluminium est contrôlée par l'équilibre vis à vis de la Boehmite	88
Figure 44 : isothermes d'adsorption montrant la quantité d'ions phosphate adsorbée sur des colloïdes de corindon en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ([PO ₄] _{LAQ}), pour des séries d'expériences réalisées à différentes forces ioniques (I) et temps de réaction (t _R).....	89
Figure 45 : variation relative du potentiel ζ de la surface du corindon en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbés ([PO ₄] _s) à pH 3,3, pour des colloïdes de corindon en suspension dans 0,01M NaCl. Des séries ont été réalisées avec des temps de réaction (t _R) différents. D'autres séries ont été réalisées en ajoutant des ions phosphate à différentes vitesses (r) dans des suspensions pré-équilibrée	

3 jours en l'absence d'ions phosphate. ζ_0 est le potentiel ζ des colloïdes de corindon en absence d'ions phosphate.	90
Figure 46 : concentration aqueuse finale de l'aluminium ($[Al]_{F,AQ}$) en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$) de suspensions colloïdales de corindon à pH 3,3, pour les expériences réalisées avec un temps d'équilibration de 14 jours.....	92
Figure 47 : spectres IRTF RTA acquis <i>in situ</i> au cours de l'adsorption d'ions phosphate sur une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans 0,01M NaCl à pH 3,3. La figure regroupe des spectres obtenus à différents temps (t_R), en augmentant la concentration aqueuse en ions phosphate ($[PO_4]_{AQ}$) de la solution au contact des colloïdes. La couche de colloïdes a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.	93
Figure 48 : décomposition du spectre IRTF RTA enregistré après 20 minutes de contact entre une solution 0,01MNaCl, à concentration initiale en ion phosphate de 50 μ M, et une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans 0,01M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.	94
Figure 49 : décomposition du spectre IRTF RTA enregistré après 210 minutes de contact entre une solution 0,01M NaCl à concentration initiale en ion phosphate de 100 μ M et une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans 0,01M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.	94
Figure 50 : spectres IRTF RTA acquis <i>in situ</i> au cours de l'adsorption d'ions phosphate (200 μ M) sur des couches de colloïdes de corindon pré équilibrées 3 heures dans 0,01M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.....	96
Figure 51 : décomposition du spectre IRTF RTA enregistré après 7 heures de contact entre une solution 0,01M NaCl, à concentration initiale en phosphate de 200 μ M, et une couche de colloïdes de corindon pré-équilibrée 3 heures dans 0,01 M NaCl à pH 3,3. La couche de colloïdes de corindon a été déposée sur le cristal RTA en utilisant des suspensions colloïdales à pH 3,3.....	97
Figure 52: structures de l'ion uranyle hydraté sous forme $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ ortho (a_1) et méta (a_2), $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ (b) et $(UO_2)_3(OH)_5^+$ (c) (charges non indiquées sur la figure) . Pour le complexe $(UO_2)_3(OH)_5^+$ (c), 3 ligands hydroxo sont coordonnés au cation UO_2^{2+} , l'environnement de coordination de chaque cation étant complété avec des ligands aquo. Ce dernier complexe peut être considéré comme un équivalent stœchiométrique de l'espèce trinuécléaire $(UO_2)_3(O)(OH)_3(OH_2)_6^+$.	105
Figure 53 : Représentations tridimensionnelles de Lewis (a) et en boules (b) de la structure de $(UO_2(CO_3)_3)^{4-}$ (charges non indiquées sur la figure).....	106
Figure 54 : réaction et constante de formation de la Schoepite cristalline, les valeurs CTD et de Grenthe <i>et al.</i> étant très sensiblement identiques.....	106
Figure 55 : concentration en l'uranium en fonction du pH à l'équilibre avec la Schoepite	107
Figure 56: diagramme de spéciation de 10^{-5} M d'uranium en fonction du pH	109
Figure 57: Distribution calculée des complexes carbonate-uranyle apparaissant dans 0,01M NaCl à 298 K, en présence de 10 μ M d'ion uranyle et à l'équilibre vis-à-vis du CO_2 atmosphérique (fugacité = $3,14.10^{-4}$) en fonction du pH. Les autres espèces ont été volontairement omises. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 16	110
Figure 58 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de 10 μ M et en ions phosphate de 10 μ M. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.	111
Figure 59 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01 M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de 10 μ M et en ions phosphate de 100 μ M. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.....	112
Figure 60 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de 10 μ M et en ions phosphate de 400 μ M. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.	113
Figure 61 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de 10 μ M et en ions phosphate de 900 μ M. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.	114

Figure 62 : évolution des indices de saturation, vis-à-vis de phosphate d'uranyle, de solutions électrolytes (0,01M NaCl) à 298K et à pH 2-4, pour des concentrations aqueuses totales en U(VI) de 10 μ M, en Al de 1 mM et en ions phosphate de 10 μ M (a), 100 μ M (b), 400 μ M (c) et 900 μ M (d).	115
Figure 63: quantité d'uranyle adsorbée ([U(VI)] _s) sur le corindon à pH 3,3 en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbée ([PO ₄] _s), pour différentes concentrations aqueuses initiales des ions uranyle ([U] _{LAQ}) et phosphate des suspensions, et différents temps d'équilibre du système corindon / ion phosphate / ion uranyle (t _R).	120
Figure 64 : tracé en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ([PO ₄] _{LAQ}) de la quantité d'ions phosphate adsorbée sur le corindon (2,5 g/L, 0,01 M NaCl) à pH 3,3 . Séries réalisées à différentes concentrations initiales en uranyle ([U] _{LAQ}) et à différents temps d'équilibre du système corindon / ion phosphate / ion uranyle (t _R).	121
Figure 65 : tracé en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ([PO ₄] _{LAQ}) de la quantité d'ions phosphate adsorbés sur le corindon (2,5 g/L, 0,01 M NaCl) à pH 3,3 après 14 jours, pour des séries réalisées avec différentes concentrations initiales en uranyle ([U] _{LAQ}).	121
Figure 66 : variation relative du potentiel ζ des colloïdes de corindon en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbés ([PO ₄] _s) à pH 3,3 après un temps de réaction de 3 jours : effet de la concentration initiale en uranyle ([U] _{LAQ}).	123
Figure 67: spectres IRTF-RTA de l'interface corindon / solution (0.01M NaCl) obtenus en fonction du temps, au cours de l'expérience de sorption de l'ion uranyle réalisée à faible concentration aqueuse initiale en phosphate (17 μ M) : effet de la concentration aqueuse en U(VI) (0 μ M, 3,3 μ M et 6,6 μ M) de la solution phosphatée. Les colloïdes de corindon sont pré-équilibrés avec la solution 0,01M NaCl à pH 3,3 pendant 3 heures avant l'ajout au système des ions phosphate (à t=3h) et uranyle (à t=6h. et à t=9h.).	125
Figure 68 : décomposition du spectre de l'interface alumine / solution (figure 67, t=7,5 h.) obtenu pour des concentrations aqueuses initiales en ions uranyle et phosphate respectivement égales à 3,3 μ M et 17 μ M.	126
Figure 69 : décomposition du spectre de l'interface obtenu après un temps de contact long alumine / solution (figure 67, t=16 h.), pour des concentrations en ions uranyle et phosphate respectivement égales à 6,6 μ M et 17 μ M.	127
Figure 70 : spectres IRTF-RTA de l'interface corindon / solution (0.01M NaCl) obtenus en fonction du temps, au cours de l'expérience de sorption de l'ion uranyle réalisée à forte concentration aqueuse initiale en phosphate (200 μ M). Concentrations aqueuses en U(VI) de 0 μ M, 3,3 μ M puis 6,6 μ M. Les colloïdes de corindon sont pré-équilibrés avec la solution 0,01M NaCl à pH 3,3 pendant 3 heures avant l'ajout au système des ions phosphate (à t=3h) et uranyle (à t=6h. et à t=9h.).	128
Figure 71 : interfacement entre le spectroscope IRTF et l'enceinte fermée.	147
Figure 72 : vue schématique simplifiée du système expérimental incluant l'IRTF-RTA.	148
Figure 73 : évolution du pH sur 10 heures d'une solution circulante stabilisée à pH = 4,5 avec « stabilisator ».	149
Figure 74: courbe de titrage obtenue avec titrux (titrage de colloïdes de corindon de 350-490 nm de diamètre à 20g/l dans un électrolyte à 0,01M [NaCl] par NaOH).	150
Figure 75 : spectre IRTF du corindon (1% dans KBr) dans la zone des 950-1200 cm ⁻¹	152
Figure 76 : spectre IRTF d'AlPO ₄ (1% dans KBr) dans la zone des 950-1200 cm ⁻¹	152
Figure 77: expériences reportant la taille des agrégats formés par des colloïdes d'hématite en fonction du temps à différents pH . Le pH _{pzc} de l'hématite est ici de 8,5. Ainsi, la courbe à pH 8,2 (la plus proche de PH _{pzc}) donne naissance aux plus gros agrégats.	155
Figure 78 : courbes de force (a) et potentiel (b) d'interaction entre particules d'alumine à différents pH obtenus par Desset <i>et al.</i>	155
Figure 79: suspensions colloïdales de Corindon de 80 nm de diamètre, contenant 0,01M NaCl, agitées 4 heures, déposées pendant 17 heures, à pH 4,20 (A), 6,2 (B) et 7,96 (C). Les taux de couverture sont respectivement de 22,1%, 45,6% et 28,3 %	156
Figure 80 : : suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm de diamètre à 25g/L, pH 6, agitées 4 heures, déposées pendant 17 heures, avec une concentration en NaCl de 0M (A), 0,01M (B), 0,1M (C) et 0,5M (D) ; les taux de couverture respectifs sont de 43,8 %, 43,4 %, 43,2 % et 41,1 %	156
Figure 81 : suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm de diamètre, contenant 0,01M de NaCl à pH 6, agitées 4 heures, déposées pendant 17 heures, avec une concentration en colloïdes de 1g/l (A), 5g/l(B), 10g/l(C), 25g/l(D) et 50g/l(E et image en altitude : F). Les taux de couverture sont respectivement de 13,9%, 19,2%, 25,9% et 47,9%.	157
Figure 82 : suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm (25g/l), déposées pendant 17 heures, mais agitée au préalable durant 3 jours. Taux de couverture : 26,7 %; épaisseur maximale : 6,0 μ m. ...	157

Figure 83 : suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm (25g/l), déposées pendant 17 heures, non agitée mais homogénéisée par sonication. Taux de couverture : 26,3 %; épaisseur maximale : 4,8 μm .	158
Figure 84 : suspensions colloïdales de Corindon de 80 nm (25g/L), 0,01M NaCl à pH 6, agitées 4 heures, séchée. Taux de couverture : 11,7 %. Épaisseur maximale : 4,6 μm .	158
Figure 85 : suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm (25g/L), 0,01M NaCl à pH 6, agitées 4 heures, séchée. Taux de couverture : 12,2%. Épaisseur maximale : 3,5 μm .	159
Figure 86: suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm (25g/L), 0,01M NaCl à pH 6, agitées 4 heures, temps de contact 17 heures, rincées avec 0,5 ml/cm ² (A) et 5 ml/cm ² (B) d'une solution de NaCl 0,01M. Taux de couverture : A : 45,7% - B : 45,6%.	159
Figure 87 : suspensions colloïdales de Corindon de 80 nm (A et B) et 350-490 nm (C et D), 25g/L, 0,01M NaCl à pH 6, agitées 4 heures, temps de contact 17 heures, rincées avec une solution de NaCl 0,01M à pH 4.20 (A et C) et à pH 7.96 (B et D). Taux de couverture : A : 45,0% - B : 44,2% - C : 45,3% - D : 44,0%.	159
Figure 88 : image CPM (43 μM X 43 μM) d'un dépôt de colloïdes de Corindon prise pendant qu'une couche d'eau est en train de se retirer (A : microscopie optique. B : image en altitude). L'interface air/eau et eau/support est visible sur les profils des franges d'interférence (C), et est détectée par le traitement numérique (D). Noter au passage la présence d'une particule anormalement grosse (environ 9 μm de diamètre), ressortant nettement sur les analyses.	160
Figure 89 : image par microscopie optique classique (A) et CPM (B) d'une couche de colloïdes (1) dont une partie a été ôtée (2) avec la procédure de nettoyage retenue.	161
Figure 90 : image par microscopie électronique à balayage d'une couche de colloïdes (1) dont une partie a été ôtée (2) avec la procédure de nettoyage retenue.	162
Figure 91: image par microscopie à force atomique d'une couche de colloïdes (1) dont une partie a été ôtée (2) avec la procédure de nettoyage retenue.	162
Figure 92: surface d'une particule d'oxyde métallique en milieu aqueux	163
Figure 93 : espèces pouvant être présentes à la surface d'aluminosilicates ou d'oxydes en solution	166
Figure 94 : schéma de la couche diffuse telle que proposée dans le modèle de Helmholtz (a), et variations de potentiel électrique correspondante (b).	167
Figure 95 : schéma de la couche diffuse telle que proposée dans le modèle de Gouy-Chapman (gauche), et variations de potentiel électrique correspondante (droite). $\Psi_{\infty} = 0$.	168
Figure 96 : schéma de la couche diffuse telle que proposée dans le modèle de Stern (gauche), et variations de potentiel électrique correspondante (droite). $\sigma_0 = \sigma_d$. $\Psi_0 - \Psi_d = \sigma/C_s$, C_s étant la capacité de la couche vide d'ions (de 0 à d).	169
Figure 97 : schéma de la couche diffuse telle que proposée dans le modèle de triple couche (gauche), et variations de potentiel électrique correspondante (droite). $\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_i$. $\Psi_i - \Psi_d = \sigma_d/C_2$. $\Psi_0 - \Psi_i = \sigma_0/C_1$.	170
Figure 98 : évolution de l'énergie d'interaction en fonction de la distance séparant deux particules d'après la théorie DLVO.	172
Figure 99 : évolution de l'énergie d'interaction en fonction de la distance séparant deux particules d'après la théorie DLVO avec une répulsion électrostatique réduite (e.g. en abaissant la force ionique), laissant apparaître un second minimum d'énergie.	173
Figure 100 : distance (D) séparant une particule d'une surface suivant différentes géométries d'interaction. Une particule peut présenter la même force d'interaction avec une surface rugueuse (B) qu'avec une surface plane (A), mais cette force varie à proximité d'une excroissance (C) ou d'une anfractuosité (D).	174

Tableaux

Tableau 1 : Longueur de pénétration d'une onde ��vanesc��nte (1100 cm ⁻¹) dans un dépôt de collo��ides de corindon mis en contact avec une solution aqueuse avec un cristal en ZnSe et un en Ge. Indice de réfraction du dépôt hydraté = 1,56.	30
Tableau 2: mesures CPM caractéristiques des dépôts standards de collo��ides de corindon de 80 nm et de 350-490 nm.	42
Tableau 3: tableau regroupant des propriétés du Corindon	54
Tableau 4 : dipolarit�� de la surface du corindon non-hydraté, en fonction du plan du clivage et de la terminaison	56

Tableau 5 : densités de sites surfacique sur le corindon reportées dans la littérature	58
Tableau 6 : positions des bandes actives en infrarouge, dans la région des 800 cm ⁻¹ à 1200 cm ⁻¹ , d'(hydr)oxydes d'aluminium	62
Tableau 7 : données thermodynamiques utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C)	63
Tableau 8 : taille des ions utilisée dans les calculs de correction ionique effectués avec CHESS	64
Tableau 9 : configurations moléculaires possibles de complexes bidentés formés par des ions phosphate sur une surface d'oxyde d'aluminium. Représentations planes (gauche) et spatiales (droite).	72
Tableau 10 : configurations moléculaires possibles de complexes monodentés formés par des ions phosphate sur une surface d'oxyde d'aluminium. Représentations de Lewis (bas) et spatiales (haut).	74
Tableau 11: réactions et données thermodynamiques utilisées dans le calcul de la spéciation aqueuse de l'ion phosphate	77
Tableau 12 : positions des bandes actives en infrarouge, dans la région des 800 cm ⁻¹ à 1200 cm ⁻¹ , d'espèces relatives à l'ion phosphate	80
Tableau 13 : équations chimiques traduisant les réactions pouvant se produire à l'interface entre le corindon et les ions phosphate.	91
Tableau 14 : constantes de formations (log *β _{q,m} ⁰) de produits d'hydrolyse de l'ion uranyle reportées dans la littérature et réactions associées. Valeurs pour l'état standard, à 298°K et force ionique nulle. * = valeurs estimées.	108
Tableau 15 : données thermodynamiques (Guillaumont) utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C).	108
Tableau 16 : données thermodynamiques sélectionnées par Guillaumont <i>et al.</i> (2003) et utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C).	109
Tableau 17 : données thermodynamiques utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C)	111
Tableau 18 : réaction et constante de formation de phosphate d'uranyle	115
Tableau 19 : bandes d'absorption reportées pour des micas d'uranyle et pour des vibrations P-O-U ..	128
Tableau 20 : réactions possibles de complexation de surface entre les ions uranyle et phosphate et la surface du corindon.	131
Tableau 21 : réactions de (dé)protonation d'un site réactif amphotère. Les crochets (“{espèce}”) correspondent aux activités des espèces <i>ad-hoc</i>	165

Annexes

1 Annexe I. Description du montage IRTF utilisé

1.1 Le spectroscope IRTF

Le spectroscope IRTF utilisé est un Equinox 55 (de Bruker Corporation), équipé d'un détecteur classique DTGS fonctionnant à température ambiante, ainsi que d'un détecteur MCT plus sensible mais nécessitant d'être refroidi à l'azote liquide.

Le spectromètre a été solidarisé avec l'enceinte fermée où se trouve le reste du matériel expérimental et dans laquelle sont faites les expériences (figure 71).

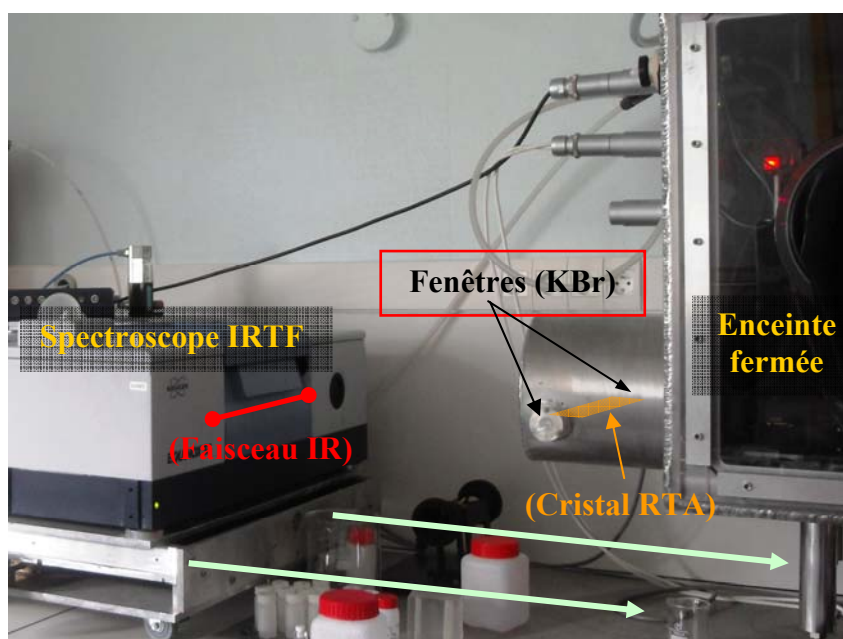


Figure 71 : interfaçage entre le spectroscope IRTF et l'enceinte fermée.

La partie contenant le cristal RTA se situe dans l'enceinte fermée, tandis que le reste du chemin optique en est extérieur. Bien que le spectroscope lui-même (excepté la zone de mesure) ne soit pas placé sous atmosphère contrôlée, un flux d'air permanent pur et sec (transitant par deux filtres dessiccants et retenant le CO_2) est injecté à l'intérieur de l'appareil qui est ainsi en surpression. Du fait de ce balayage permanent, le faisceau infrarouge n'est que très peu perturbé par les variations atmosphériques, comme par exemple les fluctuations du taux de CO_2 dues à la respiration des manipulateurs ou un changement du taux d'humidité.

Deux fenêtres en KBr forment l'interface entre les chemins optiques externes et internes (essentiellement le cristal RTA). Cette isolation est naturellement nécessaire afin d'éviter de contaminer l'atmosphère interne. L'intensité du signal pourrait en être perturbée, mais la présence de ces fenêtres est compensée par l'absence des fenêtres d'origine de l'Equinox 55 qui n'avaient plus lieu d'être une fois celui-ci et l'enceinte couplés.

L'enceinte sous atmosphère contrôlée, de même que le spectroscope, sont montés sur des trépieds à vis eux même enchâssés sur une plaque métallique servant de support ; ceci permet d'optimiser l'alignement du faisceau (angles d'entrée et de sortie), et d'assurer une grande stabilité mécanique à l'ensemble. Les réglages d'alignement du faisceau ont été régulièrement effectués, avec un cristal RTA en position opérationnelle, de façon à obtenir une intensité transmise qui soit maximale.

1.2 Pompe péristaltique et réservoir

Le système à circulation est composé de deux parties principales, une pompe et un réservoir, le reste du circuit comprenant la cellule surplombant le cristal RTA ainsi que la tuyauterie. Ceci est schématisé sur la figure 3.

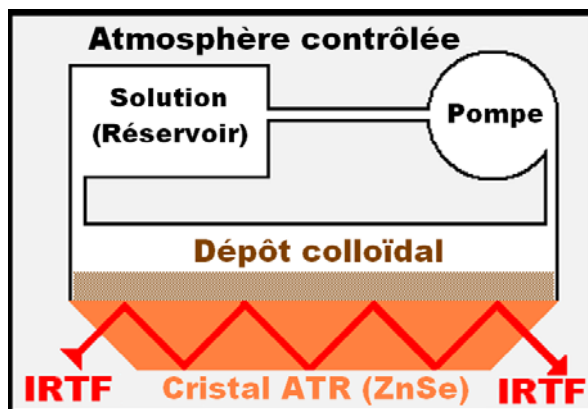


Figure 72 : vue schématique simplifiée du système expérimental incluant l'IRTF-RTA.

La pompe (MASTERFLEX modèle 7790-00), reliée à un contrôleur informatique, permet de régler le débit de solution de 0,01 à 6 ml/min. L'ordinateur permet non seulement de faire varier l'écoulement à n'importe quel moment, ce qui est utile notamment pour remplir le circuit avec le minimum de solution afin de minimiser les perturbations initiales, mais également de s'assurer que le débit ne varie pas en cours d'expérience.

Le réservoir est thermostaté par un bain à circulation. Sa contenance est de 25 ml mais peut être ajustée si besoin était (en changeant le réservoir). Il contient un micro barreau aimanté. Des tests ont prouvé que la présence de celui-ci ne perturbe pas les expériences.

La cellule RTA a une contenance de 1 ml. Les tuyaux, d'un diamètre intérieur de 0,8 mm pour une longueur totale de 80 cm, contiennent 0,4 ml. Le tuyau inséré dans la tête de la pompe péristaltique (diamètre intérieur 2 mm), long de 20 cm, contient 0,6 ml. Ceci signifie que l'ensemble circuit/cellule contient un volume total de 2 ml.

Autrement dit, lorsque la pompe tourne à 1 ml/min (valeur nominale lors des expériences) le circuit est entièrement balayé en 2 minutes. Une solution commencera à remplir la cellule avant la première minute, ce qui est généralement bien inférieur à la fréquence de prise de spectres IRTF.

Le volume généralement utilisé dans les expériences est de 10 ml, ce qui est très facile à contrôler car il suffit de remplir le réservoir avec 10 ml de solution avant de faire tourner la pompe (le reste du circuit étant parfaitement sec).

1.3 Contrôle et régulation du pH, titreur.

1.3.1 Mesure du pH

Une électrode à pH (avec sonde de température) est introduite dans le réservoir cité ci-dessus (voir 1.2). Le pH mètre, dont la sonde est nettoyée et étalonnée avant chaque expérience, est interfacé avec un ordinateur.

Un logiciel (« pHtime ») a été développé afin d'enregistrer les valeurs de pH, résistance et température mesurées en cours d'expérience. La fréquence d'acquisition des données peut être paramétrée. Le pas retenu lors des expériences IRTF-RTA est d'une acquisition par seconde.

1.3.2 Régulation du pH

Un système d'injection contrôlée par ordinateur a été adjoint au réservoir, permettant à l'ordinateur d'y injecter des solutions. Cette base matérielle a permis la mise au point d'un système stabilisant le pH lors des expériences en circulation.

Un programme (« stabilisator ») a été mis au point afin de contrôler le pH de l'électrolyte ; en fonction des valeurs lues par le pH-mètre, ce programme peut injecter une faible quantité de solution acide ou basique (par pas de 10 μ l) ; notamment, cela permet de compenser une éventuelle dérive du pH (qui sera discutée par ailleurs).

Le programme retient une valeur de pH qu'il considère comme acceptable en fonction de différents paramètres réglables (temps de stabilité de la mesure, forcer la prise de mesure, tolérance de stabilité sur la valeur mesurée, temps entre chaque mesure...). Si cette valeur dépasse une consigne paramétrable (supérieure ou inférieure), il effectue une injection ad hoc (de base ou d'acide) afin de réajuster le pH dans le système. Les résultats obtenus sont satisfaisants, comme en témoigne la figure 73.

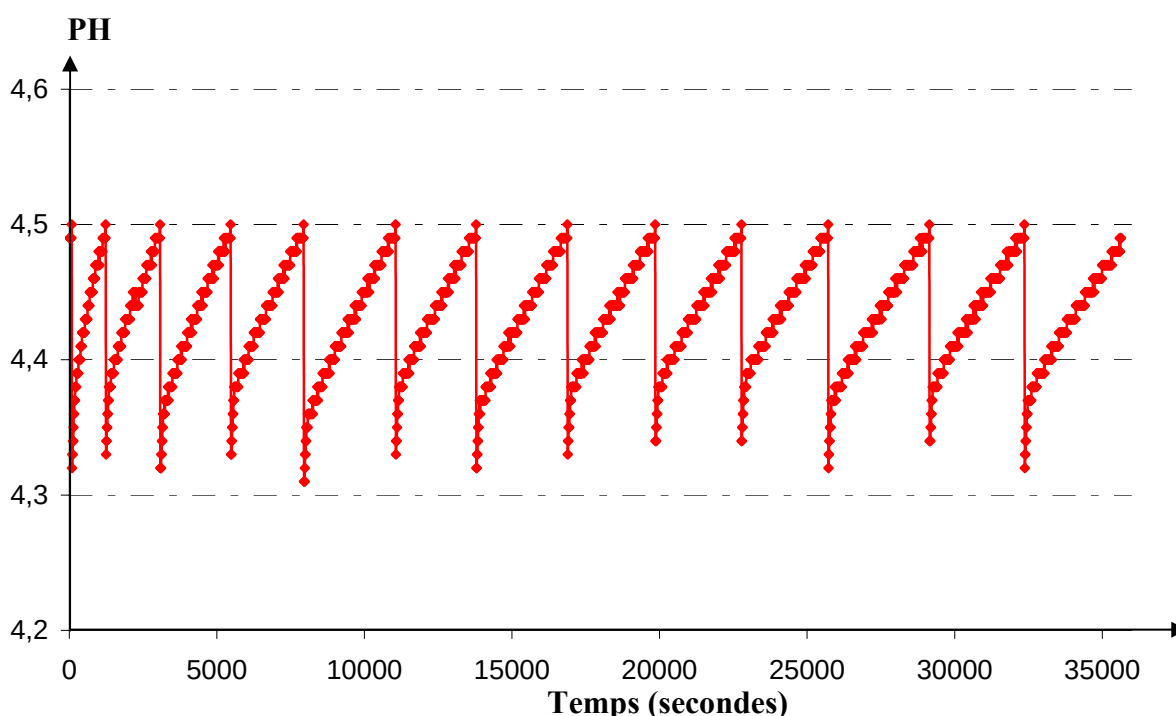


Figure 73 : évolution du pH sur 10 heures d'une solution circulante stabilisée à pH = 4,5 avec « stabilisator ».

Le pH est ajusté à la hausse ou à la baisse avec NaOH ou HCl. La plus forte quantité ajoutée dans les 10 ml d'électrolyte en circulation en cours d'expérience fût de 130 μ L d'acide chlorhydrique (0,01 M) ajoutés en 10 heures, correspondant à un ajout de $1,3 \cdot 10^{-4}$ M en chlore. La plus forte quantité de soude ajoutée fût nettement moindre ; l'estimation de la perturbation maximale du système sera donc effectuée à partir de l'ajout d'acide mentionné ci-dessus.

Les expériences ont été effectuées avec 10 ml d'électrolytes contenant 0,01 M NaCl ; dans les cas le plus extrême constaté (et après 10 heures !), la régulation du pH a induit une variation de $[Cl^-]$ de ($1,3 \cdot 10^{-4}$ M / 10^{-2} M =) 1,3 % et une augmentation de volume de (10,13 ml / 10,00 ml =) 1,3 %. Cette perturbation (qui est un cas extrême, les autres expériences sont restant sous le seuil des 1%) reste néanmoins très faible.

Les quantités ajoutées dans le système ont été mesurées avec précision ; nonobstant, il sera admis que la régulation de pH n'induit pas de variation des paramètres suffisante pour avoir un effet significatif sur le système (hormis bien entendu un effet sur le pH !).

1.3.3 Titreur

En se basant sur le couplage pH-mètre/système d'injection cité ci-dessus, un autre logiciel (« titrux ») a été élaboré dans le but d'effectuer des titrages. Dans ce cas, l'électrode pH, la sonde de température et la sortie de l'injecteur plongent dans un récipient indépendant où a lieu le titrage.

Le logiciel contrôle les valeurs jusqu'à ce qu'il en enregistre une considérée comme étant stable (d'après des paramètres définis par l'utilisateur : nombre de mesures successives de valeurs de pH identiques avec une certaine tolérance, ou temps écoulé) ; ensuite, il donne l'ordre d'injecter une petite quantité d'acide ou de base et attend à nouveau une valeur stable qu'il enregistre avant d'effectuer l'injection suivante, et ainsi de suite.

Toutes les valeurs stables sont enregistrées ainsi que les quantités de base ou d'acide injectées correspondantes, ce qui conduit au traçage de courbes d'évolution du pH en fonction d'une quantité d'acide ou de base ajoutée, autrement dit à des courbes de titrage. L'une de ces courbes est exposée à titre d'exemple sur la figure 74.

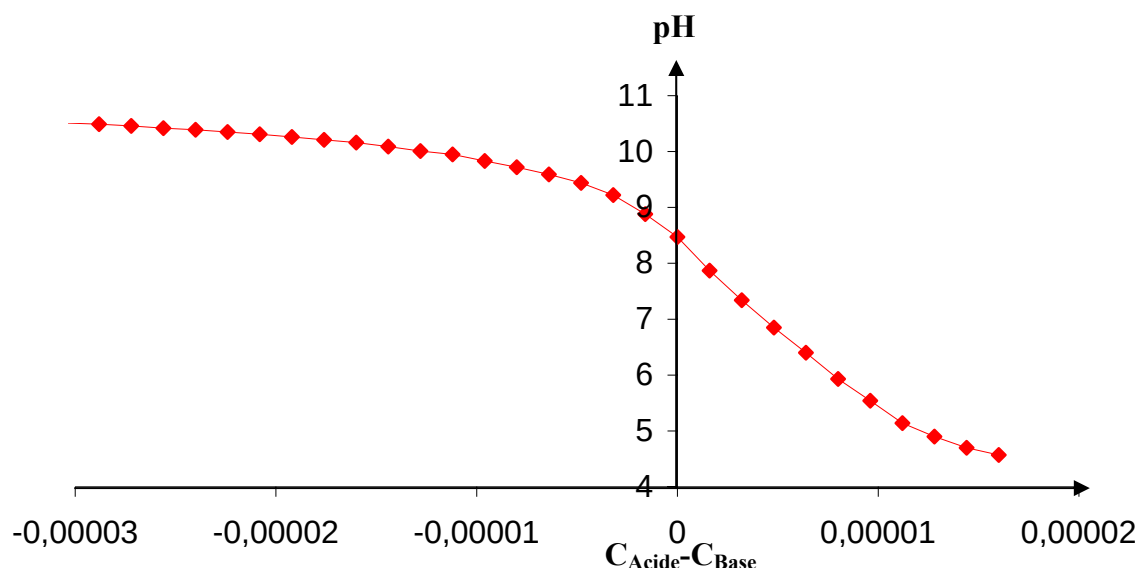


Figure 74: courbe de titrage obtenue avec titrux (titrage de colloïdes de corindon de 350-490 nm de diamètre à 20g/l dans un électrolyte à 0,01M [NaCl] par NaOH).

1.4 Atmosphère contrôlée

L'atmosphère contenue dans l'enceinte peut être changée en fonction du type d'expérience. Dans les expériences ici présentées, l'atmosphère est composée d'azote haute pureté ALPHAGAZ 2 (Airliquide) ; teneur en azote supérieure à 99.9999% ²³⁰, à très faible teneur en CO ²³⁰ et CO₂ ²³⁰. Le but est d'éviter la présence de CO et CO₂ dans la boîte à gants, afin d'éviter d'avoir des carbonates dans la solution circulante, ce qui pourrait perturber fortement les expériences de adsorption. La présence de carbonates est quasi inéluctable, mais elle a été limitée autant que faire se peut. L'atmosphère interne est en surpression permanente de 15 mm de colonne d'eau (1.5 mbar), ce qui permet d'empêcher sa dégradation par l'atmosphère de la pièce ; ceci est contrôlé grâce à un manomètre situé sur la boîte.

Un sas assure les transferts de matériel de l'intérieur vers l'extérieur de l'enceinte et réciproquement ; celui-ci est purgé cinq fois pour tout objet entrant, sans l'être dans le sens de la sortie (inutile gâchis de gaz !). L'opération de purge consiste à vider le sas à l'aide d'une pompe à vide (jusqu'à moins 500 mm de Hg) puis à la remplir d'ALPHAGAZ 2.

Le taux de CO₂ à l'intérieur de la boîte est contrôlé grâce à un CO₂mètre précis à 5 ppm de CO₂. Au cours des expériences, la valeur indiquée par l'appareil est généralement de 0 ppm de CO₂.

Des cristaux dessiccants changés régulièrement sont placés dans la boîte, dont le taux d'humidité est contrôlé par un hygromètre électronique. Les taux d'humidité mesurés en cours d'expérience sont inférieurs à 10%.

1.5 Régulation thermique

Un bain thermostaté (et cryostaté) à circulation est relié à deux zones essentielles dans l'enceinte fermée : l'une est le cristal RTA, dont les fluctuations de température pourraient perturber les mesures IRTF, l'autre est une gaine entourant le réservoir, essentielle pour étudier des réactions à une température donnée. De plus, le circuit à l'intérieur de la boîte transite par une spirale, ce qui augmente la surface de contact liquide thermo régulé/atmosphère contrôlée, permettant ainsi également de maintenir la température de la boîte elle même.

La température est mesurée dans le réservoir (à l'aide de la sonde thermique du pH mètre), dans le bain thermostaté (par les sondes internes de ce dernier) et dans l'atmosphère contrôlée (par un thermomètre électronique).

Les appareils situés dans ce milieu fermé ont une fâcheuse tendance à chauffer. Ceci est ponctuellement accentué par la chaleur dégagée par un manipulateur. Malgré tout, ce système de régulation permet de ne pas dépasser la consigne de plus de 3° C (la plupart de temps entre 0° C et 1° C de plus que la valeur nominale) dans l'atmosphère de la boîte et, plus important encore, les variations de la température du montage principale au cours d'une expérience n'excèdent pas plus d'un degré Celsius (solution en circulation, cristal RTA).

Également, il ne faut pas perdre de vue que le socle métallique du cristal RTA est relié directement au bain thermostaté, ce qui limite grandement les fluctuations de signal infrarouge dues aux changements de température.

1.6 Spectres IRTF

En plus des spectres obtenus avec le cristal RTA, des pastilles KBr ont été obtenues grâce à un support *ad hoc*. Ainsi, sont présentés ci-dessous les spectres IR du corindon et du phosphate d'aluminium. Les pastilles ont été obtenues en homogénéisant ces derniers (1% en masse) avec du KBr, puis en mettant la poudre obtenue sous presse.

Par ailleurs, de la H-autunite a été synthétisée au laboratoire. L'étude du spectre IR de celle-ci fait ressortir des pics à 980, 1008 et 1113 cm^{-1} .

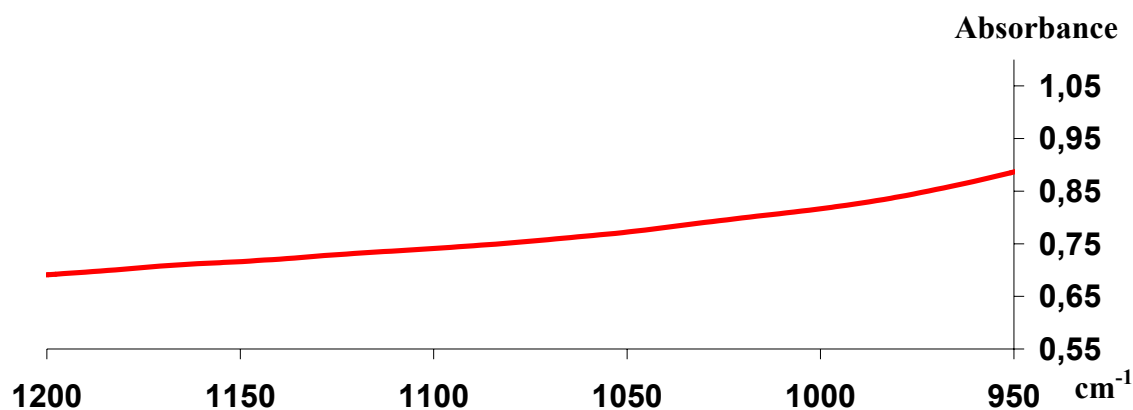


Figure 75 : spectre IRTF du corindon (1% dans KBr) dans la zone des 950-1200 cm^{-1} .

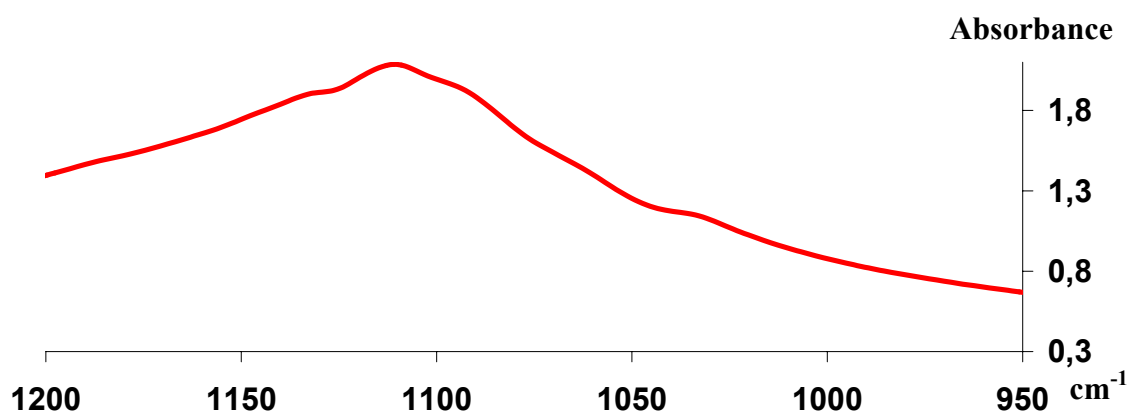


Figure 76 : spectre IRTF d' AlPO_4 (1% dans KBr) dans la zone des 950-1200 cm^{-1} .

2 Annexe II. Optimisation de la procédure de déposition des couches de colloïdes de corindon sur cristal RTA

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour créer des dépôts de colloïdes. Des espèces chimiques, tels que des polyélectrolytes, peuvent être utilisées pour lier les colloïdes entre eux. Cette méthode est inapplicable dans le cas de nos études, les polymères pouvant intervenir dans les processus d'adsorption des ions phosphate ou uranyle sur le corindon. Dans cette thèse, les dépôts de colloïdes de corindon ont été effectués en utilisant les phénomènes d'agrégation et sédimentation se produisant au sein des suspensions colloïdales.

En fonction des forces des interactions présentes entre des particules initialement en suspension, il est possible d'aboutir à différents états de dispersion. Dans l'état totalement dispersé, les particules sont séparées les unes des autres. Suit toute une série d'états présentant différents degrés d'agrégation et des structures plus ou moins denses : multiplets, agrégats limités, puis agrégats macroscopiques. Une grande part des études portant sur les colloïdes est consacrée à la transformation entre ces différents états²³¹. Les seuils d'agrégation peuvent être prédits par les théories sur la stabilité des colloïdes^{231 232 233}. Au-delà de ces seuils, l'évolution des dispersions est décrite par les théories d'agrégation^{231 234 235}.

Le comportement de particules près d'une surface dépend fortement de leurs forces d'attraction réciproques. Thill *et al.* ont observé que lorsque des colloïdes initialement stables et bien dispersés en suspension sont déposés sur un substrat plan, la morphologie finale, i.e. la présence d'agrégats surfaciques, peut être liée au rapport entre les interactions colloïdes/colloïdes – colloïdes/surface et les forces de capillarité²³⁶. Habituellement, les colloïdes en suspension (submicroniques) s'agrègent spontanément du fait d'une interaction attractive inter particulaire forte de type Van der Waals. Ce phénomène a été largement observé, par exemple avec des colloïdes d'or²³⁷. Il existe un mécanisme *in situ* qui change les propriétés du solvant, c'est-à-dire les interactions particule/particule et/ou particule/surface, et qui contrôle la quantité de colloïdes agrégés et la morphologie des agrégats²³⁸. Cependant, il a été observé que les suspensions d'oxyde d'aluminium peuvent être stabilisées par répulsion électrostatique²³⁹.

La théorie DLVO (annexe III) classique postule qu'en solution aqueuse, deux surfaces suffisamment proches s'attirent et se repoussent simultanément. La stabilité d'une suspension colloïdale peut être prédite en fonction de la prédominance de l'une ou l'autre de ces forces²³⁹. L'attraction est due aux forces de van der Waals apparaissant entre les dipôles des atomes ou molécules. La répulsion est due aux forces électrostatiques résultantes des charges de surface. Les charges de surface sont équilibrées par des contre ions dissous, qui se répartissent et se structurent jusque loin de la surface, formant une double couche électrique dont l'épaisseur, habituellement nommée la longueur de Debye, est fortement dépendante de la concentration en électrolyte²⁴⁰. Quand elles sont en contact avec des solutions ou suspensions aqueuses, les charges de surface dépendent du pH du milieu²⁴⁰. L'Annexe III donne également une description de la double électrique.

Le corindon a des groupements fonctionnels hydroxyde à sa surface qui présentent des propriétés acido-basiques²⁴¹. En effet, sur les surfaces d' α -alumine, les réactions se produisent entre les surfaces hydroxylées et les espèces OH^- ou H^+ ²³⁸: $\text{AlOH} \rightleftharpoons \text{AlO}^- + \text{H}^+$ à pH basique, et $\text{AlOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AlOH}_2^+$ à pH acide. Il faut avoir à l'esprit que l'interface solide/liquide des oxydes de corindon est très sensible aux traitements physiques et chimiques²⁴². Les propriétés de surface sont liées au point isoélectrique (P.I.E.). Plus le pH de la solution sera proche de celui du P.I.E. et moins il y aura de répulsion électrostatique i.e. plus la sédimentation sera

importante. Une sédimentation rapide peut cependant favoriser la formation de gros agrégats, ce qui n'est pas l'objectif fixé. L'utilisation du CPM a permis de visualiser ce phénomène et d'étudier l'influence de paramètres clés sur la morphologie, l'épaisseur et l'homogénéité des couches de colloïdes obtenues sur cristal RTA.

Afin d'être utilisées en IRTF-RTA, les couches de colloïdes recouvrant le cristal devraient être homogènes à une échelle micrométrique, et être suffisamment épaisses pour avoir une grande surface minérale disponible lors des expériences. Les couches ne doivent cependant pas dépasser une épaisseur maximale dont la valeur est fixée de manière à ce que l'onde évanescente sonde la totalité des colloïdes. De plus, les colloïdes doivent adhérer suffisamment au cristal pour résister au flux des solutions, mais pas trop de manière à pouvoir recycler les cristaux RTA.

Une contrainte supplémentaire existe dans le cas des cristaux RTA en ZnSe, qui ne peuvent être en contact avec des pH inférieurs à 4 ou supérieurs à 8. Pour cette raison, les investigations ont été menées avec des solutions dont le pH est compris entre ces deux valeurs. Le pH a été ajusté en utilisant HCl et NaOH (la force ionique étant ajustée avec NaCl, les perturbations stœchiométriques et réactives induites par ajouts de ces espèces seront négligeable eu égard les quantités utilisées). Toutes les expériences ont été faites à température ambiante (25°C). Des couches de colloïdes faites suivant le même protocole sous atmosphère contrôlée (alphagaz2 – azote extrêmement pur) et à l'air libre ne présentent aucune différence physique mesurable. Évidemment, d'un point de vue chimique, on peut supposer que l'une des surfaces est beaucoup plus carbonatée que l'autre, mais ce n'est pas l'objet de cette étude. Le CPM permettant de visualiser rapidement la morphologie micrométrique d'une surface ⁶⁸, ceci a permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres sur l'aspect final des couches colloïdales. L'étude de l'influence de paramètres clés (pH, force ionique, concentration en colloïdes, temps d'agitation) sur l'aspect des dépôts de colloïdes de corindon sur cristal RTA a conduit l'élaboration d'une méthode de dépôt « standard » (Chapitre 1). Les résultats de l'étude sont détaillés ci-dessous.

À noter que la procédure de dépôt est identique pour les colloïdes de Corindon d'un diamètre de 80 nm et de 350-490 nm, et les couches de colloïdes obtenues présentent sensiblement la même morphologie. Ceci peut être vu en comparant par exemple les taux de couverture des dépôts obtenus selon ces conditions et exposés tout au long de cette thèse. En utilisant des colloïdes de Corindon de 80 nm, on se reportera aux figure 79 B (C = 45.6%), figure 87 A (C = 45.0%) et figure 87 B (C = 44.2%) . Au sujet des colloïdes de 350-490 nm, les exemples sont donnés par les figure 80 B (C = 43.4%), figure 81 D (C = 45.3%), figure 86 A (C = 45.7%), figure 87 C (C = 45.3%) et figure 87 D (C = 44.0%).

2.1 Propriétés de la suspension

Eu égard la théorie DLVO, le pH de la suspension, sa force ionique et sa concentration en colloïdes sont des paramètres gouvernant les processus de sédimentation. Plus le pH est proche du point de charge zéro, plus le phénomène de sédimentation est rapide et important, ce qui augmente la quantité de matière minérale disponible mais n'est pas souhaitable dans la mesure où cela produit des surfaces extrêmement inhomogènes. Il en va de même en augmentant la concentration des colloïdes en suspension. Le temps d'agitation de la suspension est également un paramètre important. Si le temps d'agitation est trop court, ceci diminuera l'homogénéité de la suspension tandis que s'il est trop long les colloïdes auront le temps de flocculer.

2.1.1 PH de la suspension

Comme expliqué précédemment, le pH de la suspension est un paramètre majeur contrôlant les phénomènes d'agrégation, mais est contraint entre 4 et 8 eu égard la sensibilité chimique du cristal RTA. La proximité du point de charge zéro favorise les phénomènes de sédimentation, et entraîne un accroissement de la taille des d'agrégats formés^{33 243 244 245}. Ce phénomène a été étudié avec des colloïdes d'hématite³³ (figure 77).

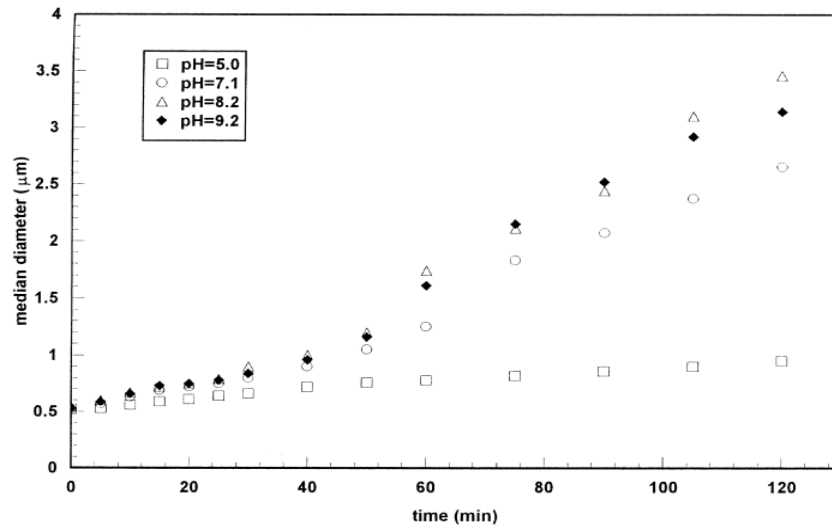


Figure 77: expériences reportant la taille des agrégats formés par des colloïdes d'hématite en fonction du temps à différents pH³³. Le pH_{pzc} de l'hématite est ici de 8,5. Ainsi, la courbe à pH 8,2 (la plus proche de $P_{H_{PZC}}$) donne naissance aux plus gros agrégats.

Il a été mis en évidence le fait que le fait de passer de pH 3 à 8 minimise la barrière d'énergie (figure 78)²³¹. Et ceci a effectivement été observé dans l'étude, pour une augmentation du pH de 4 à 8.

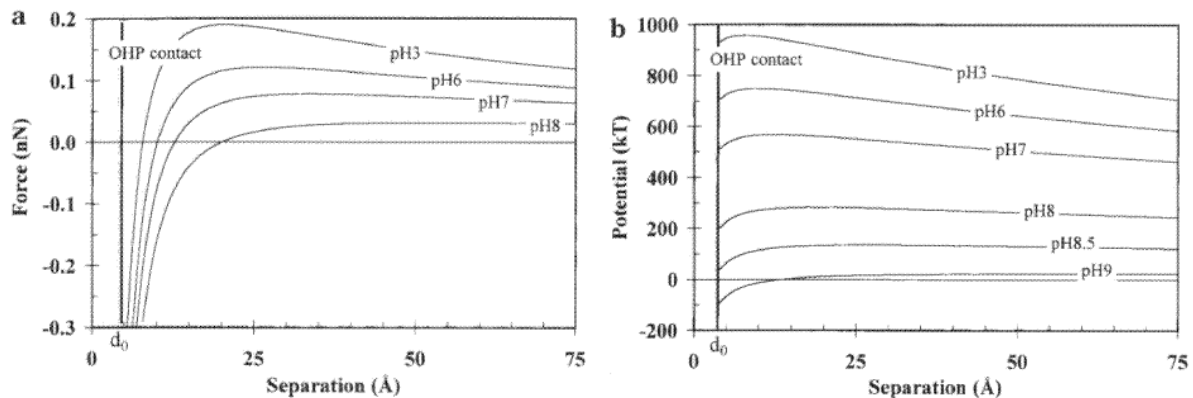


Figure 78 : courbes de force (a) et potentiel (b) d'interaction entre particules d'alumine à différents pH obtenus par Desset *et al.*²³¹.

Favoriser une sédimentation plus rapide en augmentant le pH conduit à la formation d'amas (pouvant atteindre des hauteurs de 8µm à pH 8) et à un taux de couverture moindre. À l'inverse, diminuer le pH permet d'éviter la formation de ces agrégats mais ceci diminue le taux de couverture. Le meilleur compromis est obtenu à pH 6, où le taux de couverture relativement élevé sans observer de formation de tas. Ceci est illustré par la figure 79.

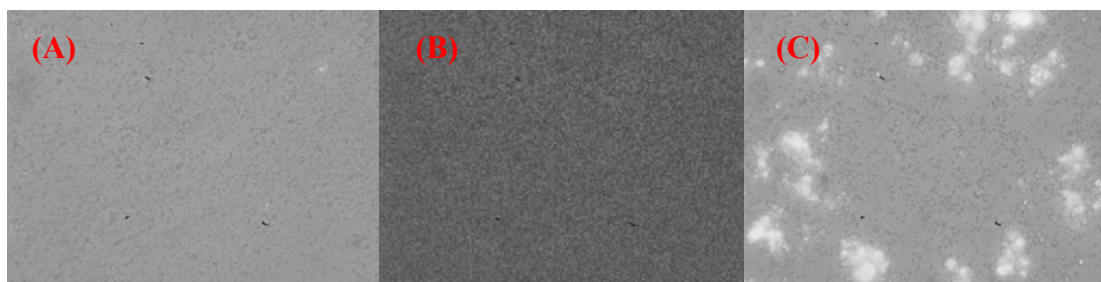


Figure 79: suspensions colloïdales de Corindon de 80 nm de diamètre, contenant 0,01M NaCl, agitées 4 heures, déposées pendant 17 heures, à pH 4,20 (A), 6,2 (B) et 7,96 (C). Les taux de couverture sont respectivement de 22,1%, 45,6% et 28,3 %.

2.1.2 Force ionique de la suspension

De même que le pH, la force ionique contrôle les phénomènes de sédimentation. En effet, elle agit sur l'épaisseur de la double couche électrique permettant aux colloïdes d'entrer en contact et de s'agréger. Étonnement, il n'y a pas de différences mesurables par CPM entre les couches finales de colloïdes obtenues à différentes forces ioniques (avec des concentrations en NaCl allant jusqu'à 0.5M, aussi bien avec les colloïdes de 80 nm que ceux de 350-490 nm. Ceci est illustré par la figure 80, où les couvertures sont sensiblement égales malgré une forte variation de la force ionique (attention il ne faut pas comparer les niveaux de gris entre eux, les réglages de l'appareil ont changé d'une image à l'autre).

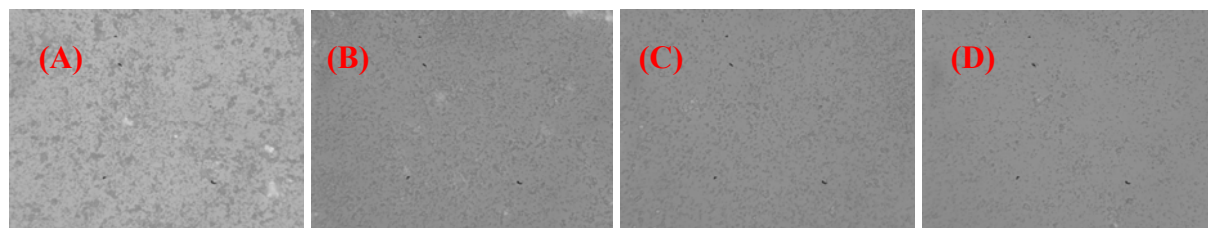


Figure 80 : suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm de diamètre à 25g/L, pH 6, agitées 4 heures, déposées pendant 17 heures, avec une concentration en NaCl de 0M (A), 0,01M (B), 0,1M (C) et 0,5M (D) ; les taux de couverture respectifs sont de 43,8 %, 43,4 %, 43,2 % et 41,1 %.

2.1.3 Ratio colloïde/solution de la suspension

Il est évidemment nécessaire d'avoir suffisamment de colloïdes en suspension pour obtenir une couche finale qui soit dense. Les expériences ont montré qu'une augmentation de la concentration en colloïdes dans la suspension accroît le taux de couverture (figure 81). Ce taux croît de façon significative jusqu'à 25g/L, puis l'évolution est nettement moindre. De plus, passée cette valeur, l'épaisseur finale de la couche augmente de façon drastique. L'épaisseur finale mesurée en utilisant une suspension à 25 g/l⁻¹ était de 1,0 µm contre 2,2 µm avec une suspension à 50 g.l⁻¹.

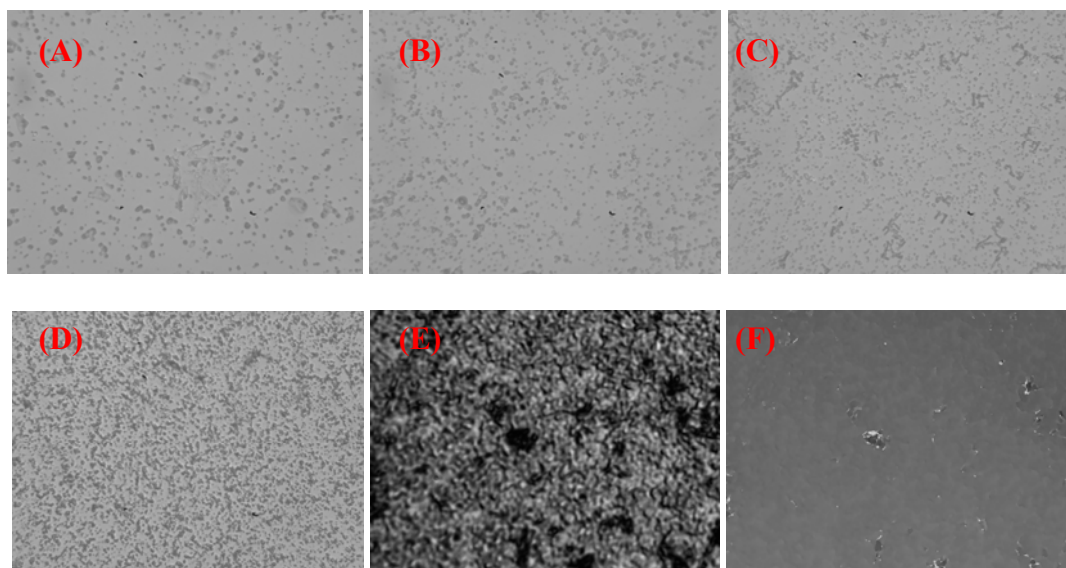


Figure 81 : suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm de diamètre, contenant 0,01M de NaCl à pH 6, agitées 4 heures, déposées pendant 17 heures, avec une concentration en colloïdes de 1g/l (A), 5g/l(B), 10g/l(C), 25g/l(D) et 50g/l(E et image en altitude : F). Les taux de couverture sont respectivement de 13,9%, 19,2%, 25,9% et 47,9%.

2.1.4 Temps d'agitation de la suspension

Le fait de faire varier le temps d'agitation a un impact significatif sur la morphologie du dépôt final. L'énergie mécanique fournie par l'agitation disperse les colloïdes. Ce phénomène est encore plus intense en utilisant des ultrasons²³¹. Si la suspension n'est pas suffisamment agitée, le résultat final sera à l'image de la suspension, c'est-à-dire inhomogène. Mais si ce temps est trop long, les colloïdes vont avoir tendance à former des dépôts finaux sur le cristal comportant des amas importants. Ceci est traduit par une augmentation de la valeur de l'épaisseur maximale mesurée (figure 82).

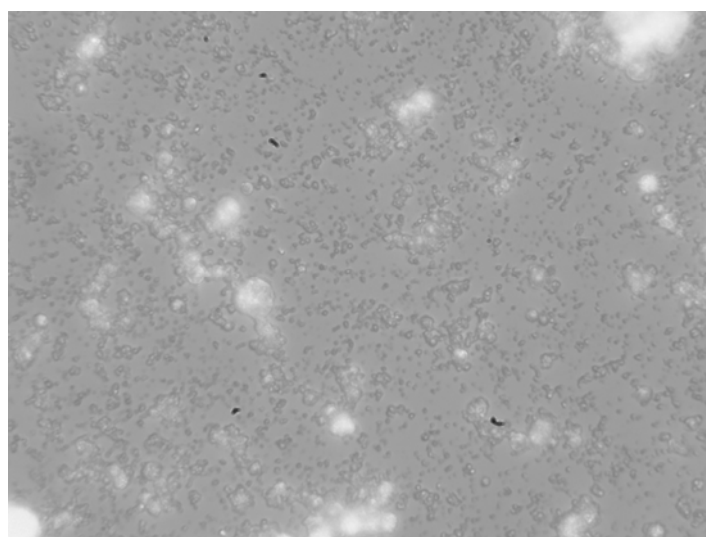


Figure 82 : suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm (25g/l), déposées pendant 17 heures, mais agitée au préalable durant 3 jours. Taux de couverture : 26,7 %; épaisseur maximale : 6,0 μm .

Le même type de résultats est obtenu en homogénéisant la solution au sonicateur (figure 83).

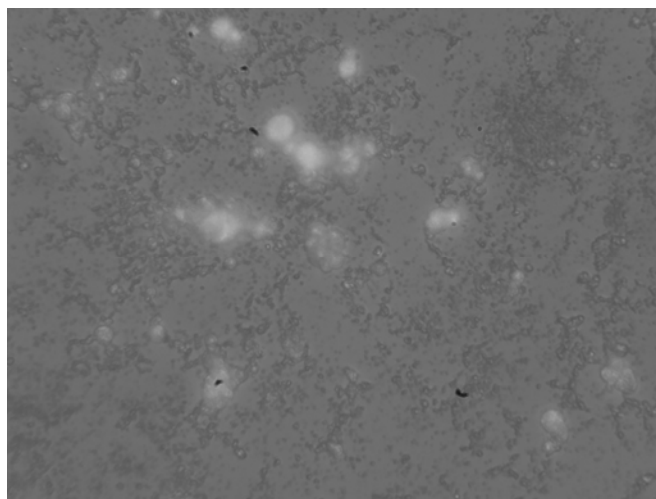


Figure 83 : suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm (25g/l), déposées pendant 17 heures, non agitée mais homogénéisée par sonication. Taux de couverture : 26,3 %; épaisseur maximale : 4,8 μm .

En utilisant une concentration de 25 g/l de colloïdes de corindon, les expériences ont montré que le temps d'agitation optimal est compris entre 3H30 et 4H00, aussi bien pour les colloïdes de 80 nm que pour ceux de 350-490 nm.

2.2 Influence du temps de contact suspension – cristal

Durant cette étape, temps est laissé aux colloïdes de s'agréger et de se déposer, produisant la couche de colloïdes qui vont rester accrochés au cristal de ZnSe. Le paramètre important lors de cette étape est le temps de contact entre la suspension et le cristal. Les essais ont montré qu'un temps trop court ne permet pas aux colloïdes de s'agréger, de se déposer et de former une couche de colloïdes dense. À l'inverse, un temps de contact trop long produit des couches plus épaisses mais plus inhomogènes. À noter que dans le cas extrême, celui où la composante liquide de la suspension est évaporée (« floculation totale »), les couches ont une faible couverture et une épaisseur maximale importante après rinçage (figure 84 et figure 85).

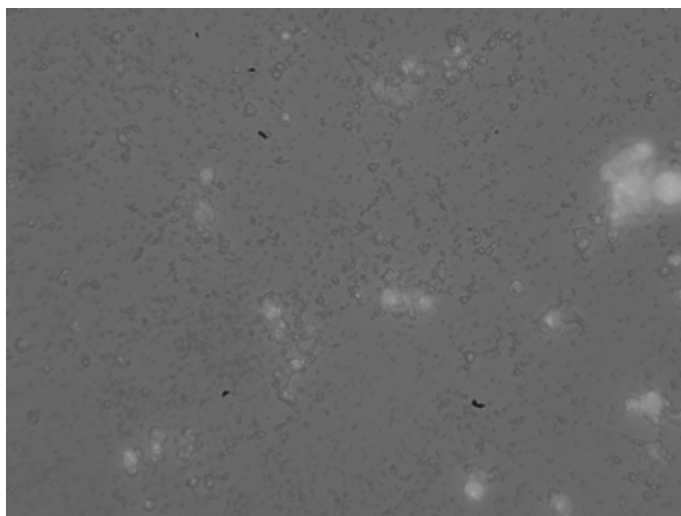


Figure 84 : suspensions colloïdales de Corindon de 80 nm (25g/L), 0,01M NaCl à pH 6, agitées 4 heures, séchée. Taux de couverture : 11,7 %. Épaisseur maximale : 4,6 μm .

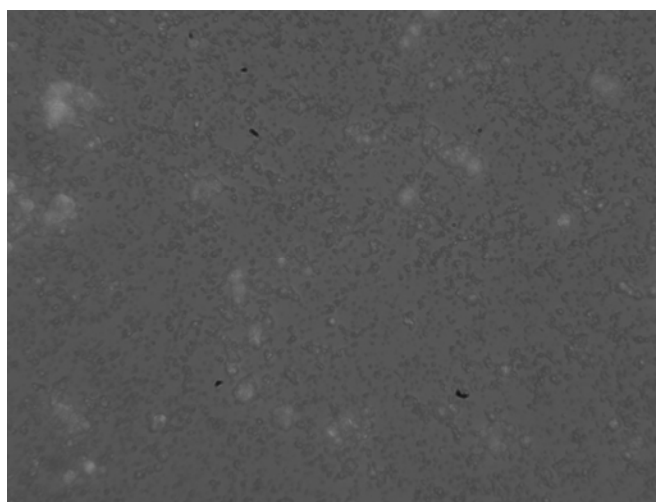


Figure 85 : suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm (25g/L), 0,01M NaCl à pH 6, agitées 4 heures, séchée. Taux de couverture : 12,2%. Épaisseur maximale : 3,5 μm .

2.3 Influence du rinçage

Enlever l'excès de matière est la dernière opération importante conduisant à l'obtention de la couche de colloïdes finale. Différents paramètres ont été étudiés mais, au final, il apparaît que la seule chose réellement importante soit d'utiliser suffisamment de solvant (0.5 ml par cm^2 de surface à rincer) pour ôter l'excès de colloïdes qui ne sont pas bien accrochés. En effet, il apparaît qu'au cours de cette étape, une augmentation de la quantité de solvant utilisée (jusqu'à dix fois la quantité nécessaire constatée) ne produit pas d'effet notable sur la morphologie finale du dépôt de colloïdes. Ceci est illustré par la figure 86 qui montre qu'il n'y a pas de différence remarquable entre un rinçage «faible» (0,5 ml de solution par cm^2) et «fort» (5 ml de solution par cm^2).

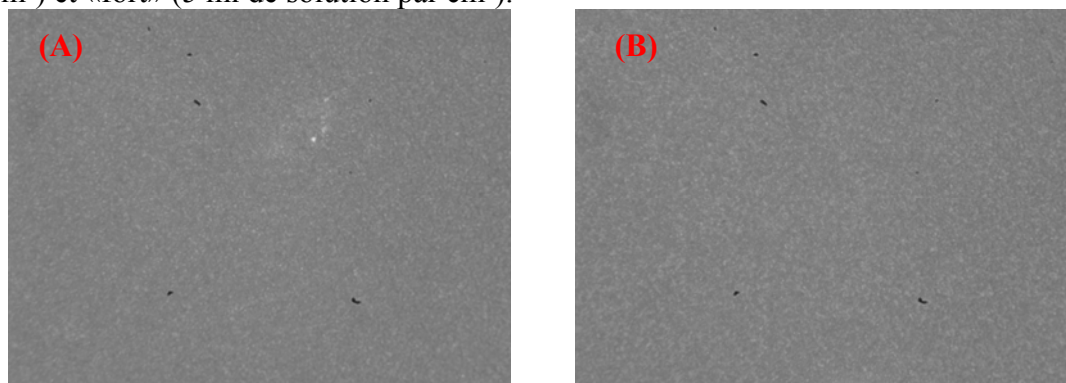


Figure 86: suspensions colloïdales de Corindon de 350-490 nm (25g/L), 0,01M NaCl à pH 6, agitées 4 heures, temps de contact 17 heures, rincées avec 0,5 ml/cm^2 (A) et 5 ml/cm^2 (B) d'une solution de NaCl 0,01M. Taux de couverture : A : 45,7% - B : 45,6%.

Les mêmes observations peuvent être faites en ce qui concerne la composition de la solution de rinçage. La figure 87 montre qu'une variation raisonnable du pH de la solution de rinçage (entre pH 4 et pH 8) ne change pas l'aspect final du dépôt de colloïdes.

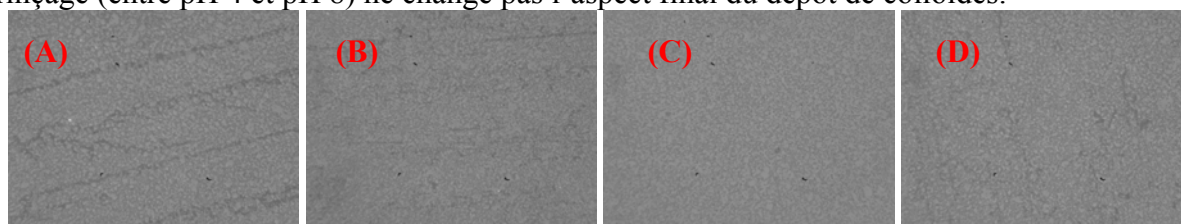


Figure 87 : suspensions colloïdales de Corindon de 80 nm (A et B) et 350-490 nm (C et D), 25g/L, 0,01M NaCl à pH 6, agitées 4 heures, temps de contact 17 heures, rincées avec une solution de NaCl 0,01M à pH 4.20 (A et C) et à pH 7.96 (B et D). Taux de couverture : A : 45,0% - B : 44,2% - C : 45,3% - D : 44,0%.

La sonication a également été mise en œuvre afin de retirer l'excès de colloïdes ; après cette action, le cristal est quasiment nu, ce qui ne correspond pas au but recherché. Cela donne un argument fort allant appuyant le fait que les colloïdes sont physisorbés.

2.4 Séchage du dépôt final

Le Corindon étant une phase stable en atmosphère sèche ²⁴², il est préférable de conserver les dépôts colloïdaux secs en vue de leur utilisation dans des expériences IRTF-RTA. Ces dépôts sont donc séchés à l'azote. Il a déjà été observé que les forces de capillarité interparticulaires peuvent jouer un rôle lors du séchage de dépôts de colloïdes **236**. Des essais ont donc été effectués afin d'étudier l'influence d'un remouillage puis d'un séchage sur les colloïdes. Les expériences, observées en temps réel par CPM, montrent qu'une fois les colloïdes physisorbés, la morphologie générale du dépôt ne change pas. Autrement dit, les forces de capillarité ne jouent plus un rôle majeur après que le premier rinçage du dépôt ait été effectué. La figure 88 montre une mesure CPM d'un dépôt de colloïdes de Corindon prise pendant qu'une couche d'eau est en train de se retirer. Cet exemple permet aussi de voir que le CPM, fonctionnant également avec des couches liquides, a correctement détecté l'interface air/liquide, de même que l'interface liquide/support sous-jacente. Ces possibilités ouvrent de vastes perspectives, qui sont actuellement exploitées plus avant, notamment avec le développement d'un CPM en milieu liquide.

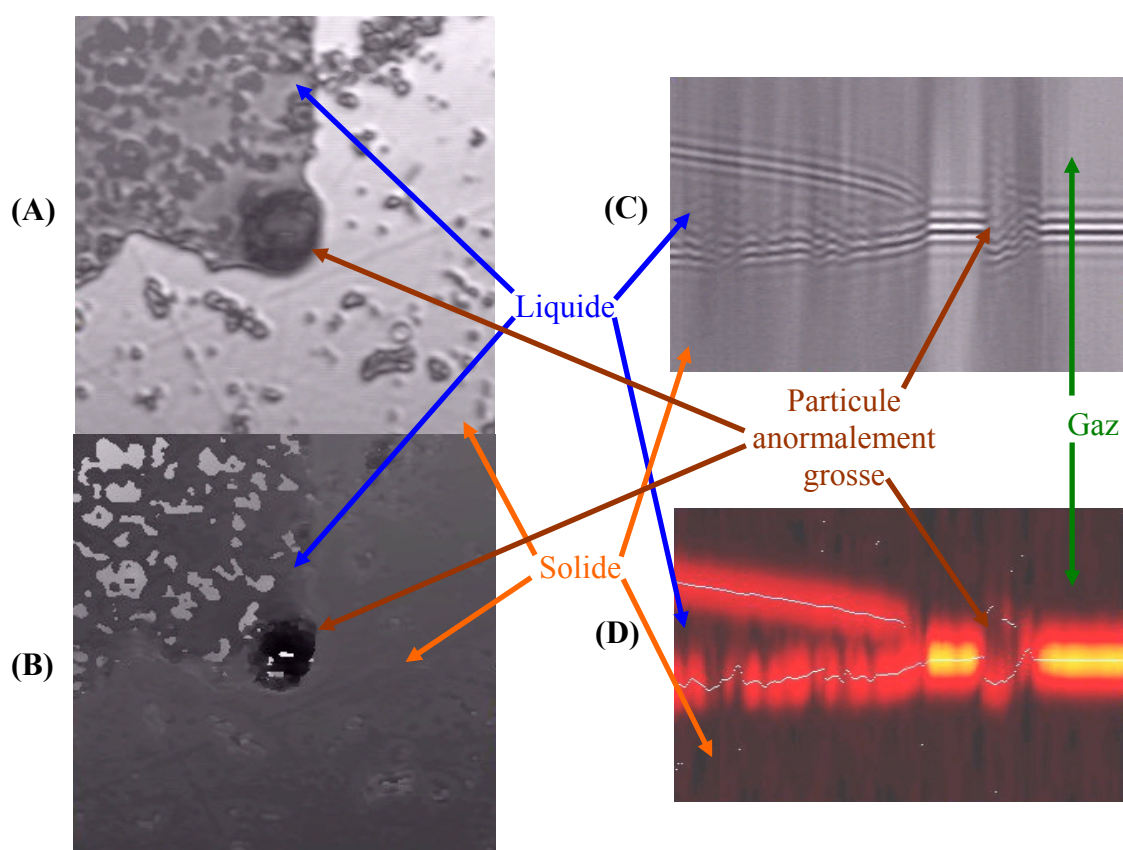


Figure 88 : image CPM (43 μM X 43 μM) d'un dépôt de colloïdes de Corindon prise pendant qu'une couche d'eau est en train de se retirer (A : microscopie optique. B : image en altitude). L'interface air/eau et eau/support est visible sur les profils des franges d'interférence (C), et est détectée par le traitement numérique (D). Noter au passage la présence d'une particule anormalement grosse (environ 9 μM de diamètre), ressortant nettement sur les analyses.

2.5 Recyclage / nettoyage des cristaux

Il a été nécessaire de mettre au point une procédure spécifique de nettoyage / recyclage des cristaux, afin d'éliminer le dépôt colloïdal sur un cristal, après expérience. Cette procédure étant entre autres destinée à réutiliser des cristaux RTA en ZnSe pour l'expérience suivante, il est exclu de recourir à une attaque chimique. Il est également peu recommandé de mettre en œuvre un processus de nettoyage physique agressif (thermique, brossage,...) détériorant la surface plane nécessaire à la création d'une onde évanescence cohérente.

Plusieurs essais ont été réalisés. Le cristal RTA a été désolidarisé de son support, nettoyé, repoli puis remis en place et maintenu à l'aide de colle époxy à deux composants. Chaque étape de cette opération a été longue et périlleuse pour le cristal. Au final, cette solution n'est pas viable d'un point de vue pratique. Des essais de nettoyage par ultrasons ont démontré qu'il est possible d'enlever les colloïdes du cristal mais l'utilisation d'ultrasons fragilise le cristal. Les étapes de la procédure retenues sont reportées ci-dessous.

1- Application de ruban adhésif, face adhésive vers le cristal, puis application d'une légère force sur le dessus du ruban. Les colloïdes sont maintenus en place par le ruban, ce qui évite de rayer le cristal ; de même, la partie supérieure protège le cristal, notamment lors de l'application de la pression.

2- Après s'être assuré que le ruban adhère uniformément sur toute la surface, il est retiré délicatement. La colle fixant les particules présentes avec une affinité supérieure à celle qu'elles ont avec la surface, celles-ci vont être entraînées par le ruban adhésif.

3- La surface ainsi obtenue est ensuite rincée à l'éthanol, afin d'enlever d'éventuelles traces de colle résiduelles.

4- Un dernier rinçage à l'eau ultra pure est effectué, afin de chasser l'éthanol (contenant d'éventuelles traces de colle) qui pourrait s'évaporer lors de l'étape ci-dessous.

5- L'eau ultra pure est chassée à l'aide d'un flux d'azote, afin d'éviter un phénomène d'évaporation (qui pourrait laisser des traces sur la surface).

L'opération peut être renouvelée si nécessaire. Le peu d'étapes effectuées limite les risques d'endommager la surface, tout en réduisant la durée des opérations. Cette méthode a entre autres l'avantage de pouvoir être utilisée sur de nombreux supports, notamment des supports très sensibles à la casse, aux rayures et aux attaques chimiques. Le résultat obtenu est visible sur les images CPM (figure 89), MEB (figure 90) et MFA (figure 91).

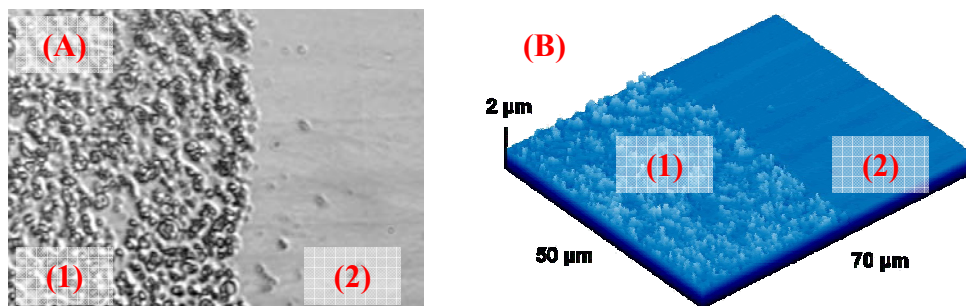


Figure 89 : image par microscopie optique classique (A) et CPM (B) d'une couche de colloïdes (1) dont une partie a été ôtée (2) avec la procédure de nettoyage retenue.

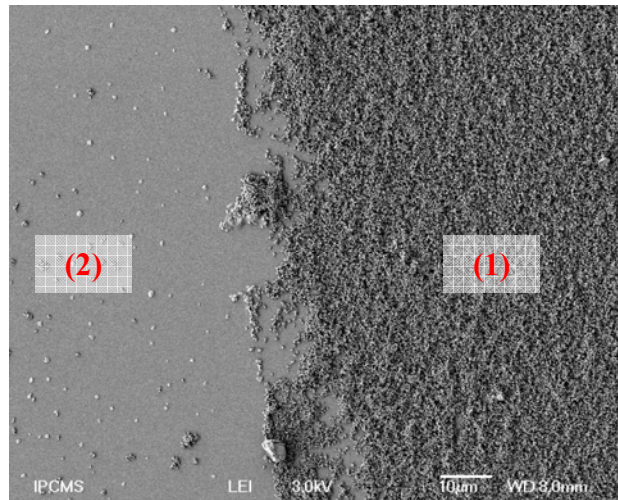


Figure 90 : image par microscopie électronique à balayage d'une couche de colloïdes (1) dont une partie a été ôtée (2) avec la procédure de nettoyage retenue.

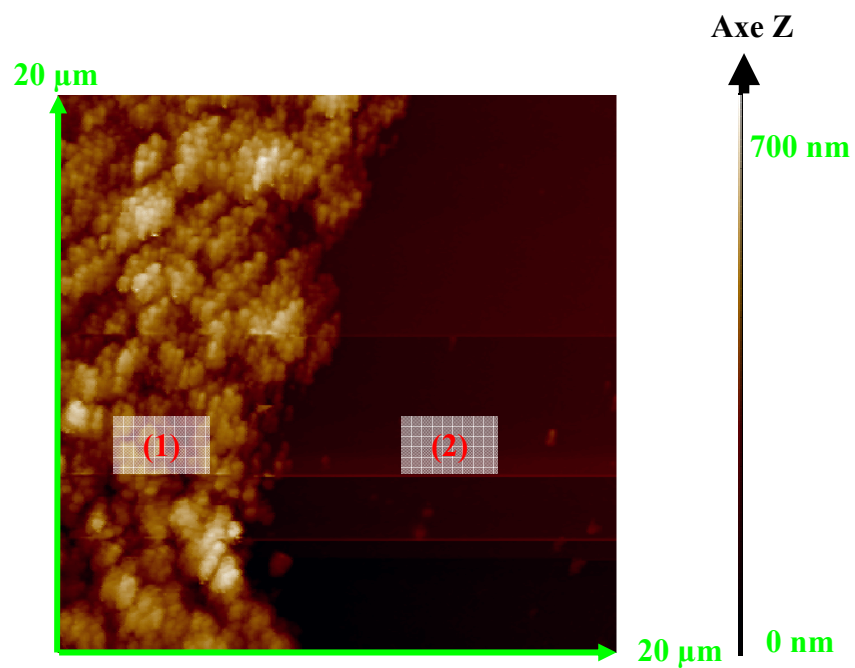


Figure 91: image par microscopie à force atomique d'une couche de colloïdes (1) dont une partie a été ôtée (2) avec la procédure de nettoyage retenue.

3 Annexe III. Interface solide/solution. Théorie DLVO.

3.1 Charges de surface

La surface des particules d'oxy-hydroxydes métalliques joue un grand rôle dans son comportement, aussi bien physique que chimique. Celle-ci est composée d'ions. La coordinance de ceux-ci est plus élevée à l'intérieur du solide qu'à sa surface. Cette structure peut générer une charge électrique de surface. Le potentiel électrique surfacique est noté Ψ_0 .

Cette charge peut être modifiée par une substitution isomorphe dans le réseau cristallin (donc indépendamment de la présence d'une solution) et/ou par des réactions chimiques se produisant à la surface²⁴⁶.

En milieu humide (i.e. dans la majorité des milieux naturels), la coordinance des cations surfaciques est complétée par des molécules d'eau. Celles-ci, en se chimisorbant, se dissocient et forment des sites hydroxyles²⁴⁷. L'état de la surface ainsi formée est schématisé par la figure 92.

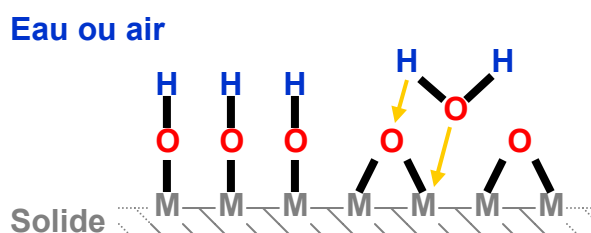
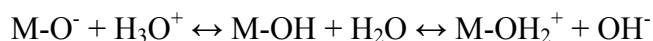


Figure 92: surface d'une particule d'oxyde métallique en milieu aqueux^{247 256}.

En milieu aqueux, la surface des oxy-hydroxydes est électriquement chargée²⁴⁸. Les charges de surface ont un impact fort sur la stabilité et la rhéologie des dispersions d'oxydes minéraux²⁶⁷. Ces phénomènes sont mis à parti dans des applications très variées^{249 250 251 252}.

La formation des charges surfaciques est habituellement décrite avec des modèles de dissociation de sites^{253 254}, dont il existe de nombreuses versions²⁵⁵. Les sites peuvent s'ioniser et adopter un comportement acide ou basique. Ce comportement amphotère est formalisé par l'équation 19, dont les constantes d'équilibres dépendent de²⁵⁶:

- 1 - l'environnement électrostatique du groupe hydroxyle, c'est-à-dire de l'influence de sels inertes et de voisins ionisés.
- 2 - l'application d'un traitement thermique à l'oxyde métallique, la calcination provoquant la déshydroxylation et la déshydratation de la surface.
- 3 - la structure du groupement hydroxyle, mono/di/tri coordonnée, fonction de la morphologie des particules et de la structure cristalline du solide.
- 4 - la polarisation des groupes de surface par les cations métalliques du solide, dépendant de la charge et la taille des cations métalliques. Lorsque la densité de charge du cation croît, le transfert électronique des atomes de surface vers l'intérieur du solide devient plus important ; ceci augmente le caractère acide des atomes d'oxygène de surface.



Équation 19 : réactions acido-basiques d'une surface d'oxyde métallique avec H_2O ^{247 256}.

La conséquence de ces phénomènes est l'apparition d'une charge électrique à la surface des particules qui va dépendre de la force ionique et du pH de la solution en contact avec les particules. Cette charge électrique de surface peut également être associée à des défauts de structure²⁵⁷.

Il existe des conditions de pH pour lesquelles la valeur de cette charge est nulle. Cette nullité ne peut être atteinte que de deux manières, soit par annulation, soit par compensation.

Dans le cas de l'annulation, la surface est électriquement neutre. Tous les sites possibles sont non chargés. Autrement dit, seule la forme M-OH est présente, avec absence totale de formes M-OH_2^+ ou M-O^- . Le pH correspondant à cette situation est appelé point de charge zéro, ou plus communément PZC (point of zero charge).

Dans le cas de la compensation, la surface est électriquement chargée mais par un nombre de sites M-OH_2^+ strictement égal au nombre de sites M-O^- . La charge de la surface est alors également nulle. Le pH correspondant à cette situation est dans ce cas nommé point isoélectrique (PIE).²⁵⁶

Eu égard à la multiplicité de facteurs influant sur le PIE, les valeurs mesurées pour un même oxyde varient de façon importante²⁵⁸, et l'alumine n'est pas une exception²⁵⁹. Lorsque la charge de surface est due uniquement au caractère amphotère de la surface d'un oxyde en milieu aqueux (tableau 21), i.e. en l'absence d'ions adsorbables autres que OH^- et H^+ (équation 19), le PIE est comparable au PZC. Ainsi, en l'absence d'adsorption d'ions (autres qu' OH^- et H^+), le PIE et le PZC sont égaux¹⁴⁵.

Le PZC est indépendant de la force ionique, ainsi il est habituellement obtenu en effectuant des titrages acide-base à différentes valeurs de force ionique. Ces titrages sont naturellement effectués avec des sels inertes, autrement dit en l'absence d'ions susceptibles de s'adsorber. Les espèces utilisées pour faire varier la force ionique sont choisies en ce sens. Les courbes de titrage en fonction du pH ne présentent pas les mêmes pentes, mais se coupent toutes au même endroit, correspondant donc au PZC. Plus les ions métalliques qui forment les oxydes sont des acides forts, plus le PZC est bas¹⁴⁵. Celui-ci, pour un oxyde simple, est lié au rayon de l'ion central et à la charge cationique. Des variations du PZC peuvent se produire selon la cristallinité du solide ou bien la présence d'un plan de clivage ou encore l'état d'hydratation²⁶⁰.

Le PIE est fréquemment obtenu à l'aide d'études de mobilité électrophorétique (ME), mesurant le déplacement de particules soumises à un champ électrique. Généralement ces études consistent à déterminer le potentiel zêta d'une suspension suivant l'évolution de différents paramètres. Une relation simple permet de passer du potentiel zêta à la ME (chapitre 2.2). Lorsque la charge globale d'une particule (incluant les espèces adsorbées) est nulle, celle-ci est immobile dans un champ électrique, c'est-à-dire que sa mobilité électrophorétique et son potentiel zêta sont nuls. Autrement dit, les conditions dans lesquelles le potentiel zêta est nul, c'est-à-dire la partie externe de la couche d'ions adsorbés qui est en contact avec l'électrolyte, correspondent au point isoélectrique²⁶¹.

Donc, contrairement au PZC, le PIE tient compte des phénomènes de chimisorption, mais aussi des espèces présentes dans la couche de Stern, c'est-à-dire la couche d'ions entourant la surface (3.2).

Il est important de retenir que l'adsorption d'espèces peut tout à fait, par exemple, entraîner un abaissement du PZC et dans le même temps une augmentation du PIE¹⁴⁵.

En absence de charges, la surface est le mieux décrite par le PZC. Par contre, si celle-ci est neutre (i.e. les charges positives et négatives sont présentes en quantités égales), elle sera mieux décrite par le PIE²⁵⁶. La différence fondamentale entre le PZC et le PIE est alors la quantité de sites de surface chargés lorsque la charge globale est nulle. Ainsi, le rapport entre les sites neutres et chargés (équation 20) permet de faire appel tantôt au PZC, tantôt au PIE²⁵⁶.

$$\Delta pK = pK^- - pK^+ = \log \frac{[MOH]^2}{[MOH_2^+][MO^-]}$$

Équation 20 : importance relative des sites de surface chargés. Pour les valeurs faibles de ΔpK (moins de 4), le nombre d'espèces chargées est relativement élevé, auquel cas il faut parler de PIE. Par contre, lorsque l'espèce prédominante est MOH ($\Delta pK > 4$), le PZC est plus approprié²⁵⁶.

En considérant un type de sites de surface amphotères, donc possédant deux pK_a , la réactivité de la surface peut être modélisée selon les équations décrites dans le tableau 21.

$MOH_2^+ \leftrightarrow MOH + H^+$	$K_+ = \frac{\{M - OH\} \{H^+\}_{surf}}{\{M - OH_2^+\}}$
$MOH \leftrightarrow MO^- + H^+$	$K_- = \frac{\{M - O^-\} \{H^+\}_{surf}}{\{M - OH\}}$

Tableau 21 : réactions de (dé)protonation d'un site réactif amphotère. Les crochets (“{espèce}”) correspondent aux activités des espèces *ad-hoc*.

Dans ce cas, le nombre total de sites est donnée par l'équation 21.

$$N_S = (MOH_2^+) + (MOH) + (MO^-)$$

Équation 21 : nombre total de site (N_S) dans le cas d'une surface possédant un seul type de sites réactifs amphotères.

Cette hypothèse, bien que simple (pour ne pas dire simpliste), permet de mettre en lumière la relation directe entre la concentration locale des protons en équilibre avec les sites de surface ($\{H^+\}_{surf}$) et les constantes d'équilibre (K_+ et K_- , caractérisant l'acidité des groupes surfaciques sans potentiel de surface). Ces protons sont soumis au potentiel électrique surfacique Ψ_0 , mais leur concentration est également fonction de celle de protons en solution, selon l'équation 22.

$$\{H^+\}_{surf} = (H^+)_{sol} \times e^{\frac{-F \times \Psi_0}{R \times T}}$$

Équation 22 : relation entre la concentration en protons en solution ($(H^+)_{sol}$) et surfaciques ($\{H^+\}_{surf}$). F est la constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$), R = constante des gaz parfaits, T = température (Kelvins).

Ce modèle met en évidence le fait que la charge de surface (σ_0) dépend notamment du nombre total de sites, du pH, et des constantes d'équilibre. Cela dit, les structures des interfaces solide/liquide réelles sont bien plus complexes, les types de sites de surfaces présents étant nombreux et variés^{262 263} (figure 93)²⁴⁶.

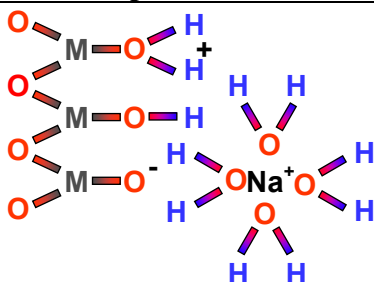
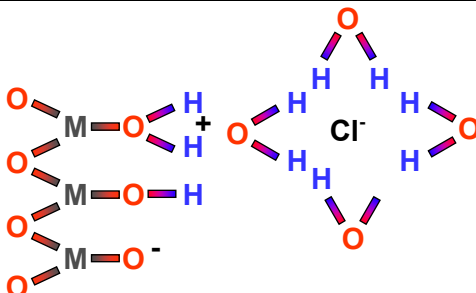
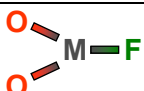
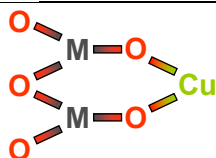
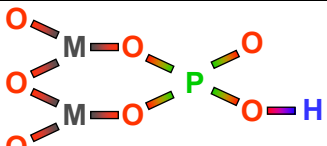
Type de complexe surfacique		Représentation
Sphère externe	Cationique	
	Anionique	
Sphère interne	Monodentate	
	Mononucléaire	
	Bidentate	
	Binucléaire	

Figure 93 : espèces pouvant être présentes à la surface d'aluminosilicates ou d'oxydes en solution ²⁴⁶.

Le cas particulier de l'état de surface de l'alumine est décrit plus spécifiquement au chapitre 2.2. Des complexes surfaciques apparaissant à la surface de l'alumine, ainsi que les changements d'état de surface, sont étudiés tout au long de cette thèse...

3.2 Couche diffuse d'ions

En solution, au voisinage de la surface de particules, les ions adoptent une structure particulière. Ceci est dû à la présence de charges surfaciques, créant avec les ions en solution des interactions électrostatiques, contrebalancées par l'agitation thermique. La charge globale interfaciale du système est électriquement neutre ¹⁴⁵.

Ainsi, les charges de surface sont équilibrées par des contre ions dissous, qui se répartissent et se structurent jusque loin de la surface, formant une double couche électrique dont l'épaisseur, habituellement nommée la longueur de Debye, est fortement dépendante de la concentration en électrolyte ²⁴⁰.

Du fait des interactions électrostatiques, la surface repousse les ions de même charge qu'elle et attire les ions de charge opposée à la sienne. Ceci a pour conséquence la formation d'une couche d'ions de signe opposé (contre-ions) à celui de la surface dans le voisinage immédiat celle-ci. Les interactions électrostatiques pourraient alors former une autre couche d'ions de même signe (co-ions) que la surface (i.e. de signe opposé à la première couche de contre-ions), et ainsi de suite. Ceci tendrait à structurer la solution. Mais l'agitation thermique, homogénéisant la solution, empêche la structuration de la couche diffuse à une grande distance de la surface. Généralement, près de surfaces chargées électriquement, une seule couche de charge moyenne opposée se forme en solution (ceci n'est pas toujours le cas, e.g. en présence d'espèces ioniques de très grande taille, ce phénomène pouvant être mis à profit notamment pour l'élaboration de matériaux ²⁶⁴). L'épaisseur de cette couche est fonction de la force ionique. Ainsi, elle mesure typiquement de 5 nm à 20 nm dans l'eau douce ($I = 0,01 \text{ M}$), contre environ 0,4 nm dans l'eau de mer ($I = 0,65 \text{ M}$) ¹⁴⁵.

La double couche électrique ainsi formée par les deux couches de charges opposées est décrite par différents modèles de double couche. Les hypothèses de base de ceux-ci peuvent diverger quant à la structure de la couche diffuse et l'expression de la charge de la surface en fonction de son potentiel ^{265 266}, mais tous prennent en compte l'ionisation de groupements hydroxyles surfaciques et les réactions de complexation de surface ²⁰⁴.

Le modèle le plus simple ¹⁴⁵ est le modèle de double couche de Helmholtz, appelé également « à capacité constante », qui postule que les contre-ions se situent à une distance définie de la surface dans une couche fixe (figure 94).

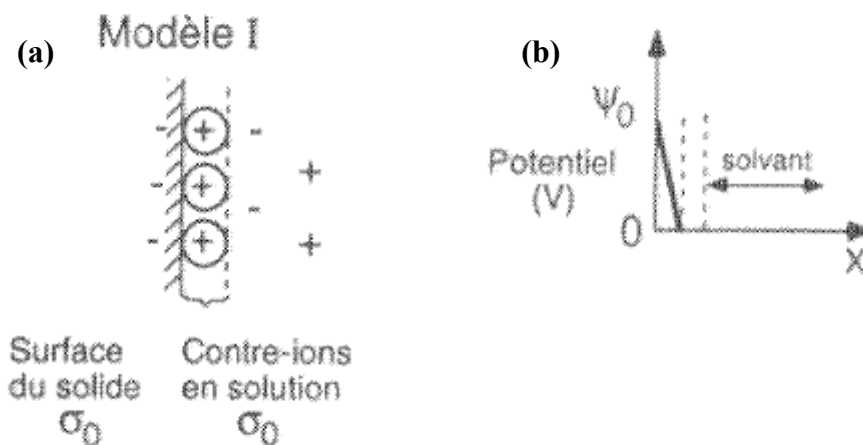


Figure 94 : schéma de la couche diffuse telle que proposée dans le modèle de Helmholtz (a), et variations de potentiel électrique correspondante (b) ²⁴⁶.

Ce modèle considère que les complexes de surface chargés se trouvent directement à la surface (i.e. qu'ils sont inclus dans la charge de surface). En conséquence, la double couche se comporte comme un condensateur à plaques de capacité κ (équation 23) ²⁴⁶.

$$\sigma_0 = \kappa * \Psi_0$$

Équation 23 : relation liant le potentiel et la charge de surface dans le modèle double couche de Helmholtz. σ_0 = charge de surface ($C \cdot m^{-2}$). κ = capacité de la double couche ($F \cdot m^{-2}$). Ψ_0 = potentiel de surface (Volts).

Le modèle de Gouy-Chapman (1910), ou « de double couche diffuse », décrit une surface plane, de potentiel Ψ_0 et de charge σ_0 , entourée d'une couche diffuse (couche de Gouy-Chapman) constituée de co- et contre- ions. La distribution de ceux-ci près de la surface est accessible grâce à l'équation de Poisson-Boltzmann, de même que la variation du potentiel électrique ($\Psi(x)$).

$\Psi(x)$ est fonction de la distance par rapport à la surface (x). Il est défini de la manière suivante : $e \Psi(x)$ est le travail électrique isotherme réversible nécessaire pour approcher une charge élémentaire e de l'infini à x ¹⁴⁵.

La charge à une distance d de la surface (σ_d) est donnée par l'équation 24.

$$\sigma_d = -0,1174 \times \sqrt{I} \times \sinh\left(\frac{z \times F \times \Psi_0}{2 \times R \times T}\right)$$

Équation 24 : expression de σ_d dans le modèle à double couche diffuse. Ψ_0 est le potentiel électrique à la surface. z représente la charge des ions de l'électrolyte. ²⁰⁴

La structure et la variation de potentiel électrique correspondantes à ce modèle sont schématisées sur la figure 95.

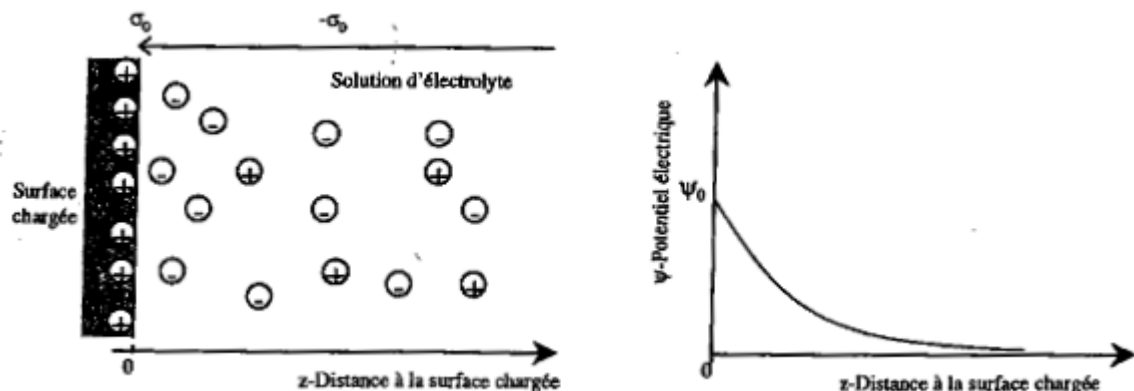


Figure 95 : schéma de la couche diffuse telle que proposée dans le modèle de Gouy-Chapman (gauche), et variations de potentiel électrique correspondante (droite). $\Psi_\infty = 0$. ²⁴⁷

L'approximation de Debye-Hückel (potentiels faibles) donne une décroissance exponentielle du potentiel avec l'éloignement de la surface. L'épaisseur κ^{-1} de la couche diffuse, appelée « longueur de Debye », est approximée par l'équation 25.

$$\kappa^{-1} \approx \frac{2,8 \times 10^{-8}}{\sqrt{I}}$$

Équation 25 : épaisseur de la couche diffuse (cm). I représente la force ionique (molarité) ¹⁴⁵.

Dans ce modèle (toujours Gouy-Chapman), l'épaisseur de la couche diffuse augmente en abaissant la concentration en électrolyte ²⁶⁷. Mais les hypothèses de ce modèle ne sont pas satisfaisantes : la taille ponctuelle des ions empêche de tenir compte de contacts éventuels, et le solvant est représenté comme un continuum de constante diélectrique ²⁴⁷.

Différents modèles ultérieurs plus complexes ont tenté de remédier à ces inconvénients.

Le modèle de Stern (1924) divise l'interface solide/solution en deux régions (figure 96).

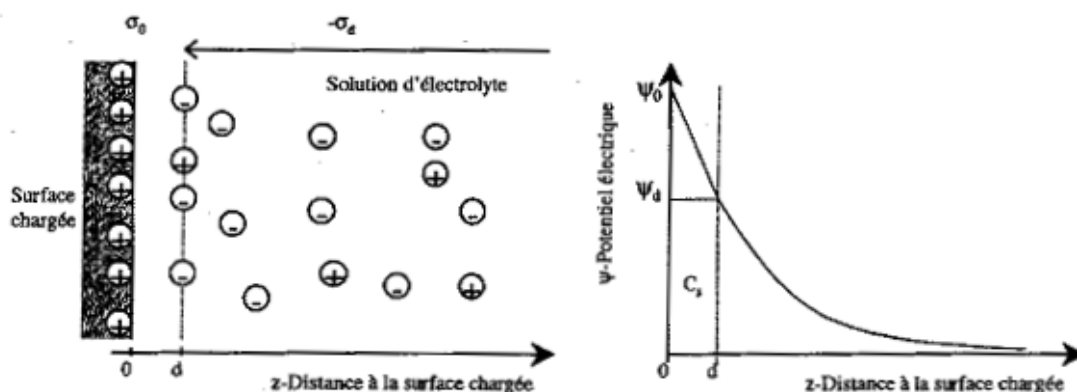


Figure 96 : schéma de la couche diffuse telle que proposée dans le modèle de Stern (gauche), et variations de potentiel électrique correspondante (droite). $\sigma_0 = \sigma_d$. $\Psi_0 - \Psi_d = \sigma/C_s$, C_s étant la capacité de la couche vide d'ions (de 0 à d). ²⁴⁷

La première région, appelée couche de Stern, est vide d'ions (à cause de la distance d'approche minimum d des ions) et réagit comme un condensateur électrique. La seconde région correspond à une couche diffuse dont le potentiel suit l'équation de Poisson-Boltzman. Mais la prolongation de la couche diffuse ne décrit pas correctement le voisinage de la surface chargée ²⁴⁷.

Le modèle de « triple couche » (1947) ²⁴⁷ apporte une vision plus subtile du modèle de Stern.

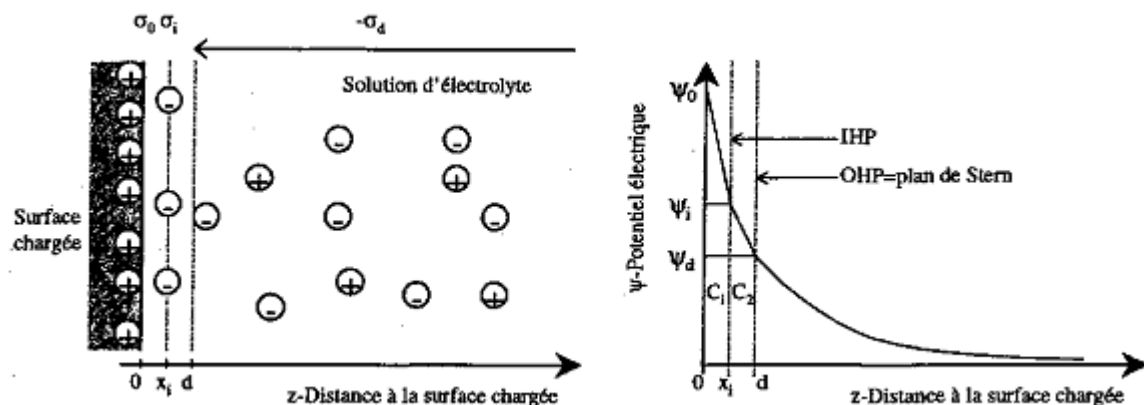


Figure 97 : schéma de la couche diffuse telle que proposée dans le modèle de triple couche (gauche), et variations de potentiel électrique correspondante (droite). $\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_i$. $\Psi_i - \Psi_d = \sigma_d / C_2$. $\Psi_0 - \Psi_i = \sigma_0 / C_1$.²⁴⁷

La différence réside dans le fait que dans le modèle de triple couche (figure 97), la couche de Stern est elle-même subdivisée en deux zones séparées par le plan interne d'Helmholtz (PIH ou bien IHP en anglais). La couche de Stern est ici appelée plan externe d'Helmholtz, ou bien OHP en anglais. Le PIH, situé à la distance de la surface correspondante aux centres des ions adsorbés, possède une capacité C_i , une charge σ_i et un potentiel Ψ_i . La seconde zone se comporte comme un deuxième condensateur de capacité C_2 .²⁴⁷

D'autres modèles existent^{273 268 269 270 271}, possédant des caractéristiques qui leur sont propres, mais les modèles double couche les plus populaires²⁴⁸ restent le modèle basique de Stern²⁷² et le modèle triple couche²⁷³.

3.3 Théorie DLVO

Suite à la description des solutions ioniques donnée par Debye et Hückel (1923)²⁷⁴, Levine (1939)²⁷⁵ et Dube (1940)²⁷⁶ ont montré que les interactions entre colloïdes en solution étaient de deux types : une attraction forte à longue distance, et une répulsion forte à moyenne distance. Suite à ces découvertes, Derjaguin et Landau (1941)²⁷⁷ puis Verwey et Overbeek (1948)²³³ ont élaboré la théorie DLVO²⁷⁸ (acronyme de « Derjaguin Landau Verwey Overbeek ») décrivant la stabilité de particules chargées en solution.

Cette stabilité est fonction des forces interparticulaires mises en jeu : les forces antagonistes sont les forces attractives (V_A) de type van der Waals et les forces répulsives de type électrostatique (V_R) (entre particules de même charge). La somme de ces deux forces (approximées par l'équation 26 et l'équation 27) mène à l'énergie d'interaction totale (V_T) (équation 28).

$$V_A = -k \frac{A}{d^2}$$

Équation 26 : approximation de la force d'attraction de van der Waals. k = constante. d = distance entre deux colloïdes. A = constante de Hamaker ($\approx 10^{-19}$ J).²⁴⁶

$$V_R = k' \times \frac{1}{\sqrt{I}} \times \tanh[k_1 \Psi_d]^2 \times \exp\left(\frac{-k_2 d}{\sqrt{I}}\right)$$

Équation 27 : approximation de la force d'interaction répulsive électrostatique. k' , k_1 et k_2 = constantes. Ψ_d = potentiel à la surface des colloïdes (Volts). I = force ionique.²⁴⁶

$$V_T(d) = V_A(d) + V_R(d)$$

Équation 28 : énergie d'interaction totale ($V_T(d)$) d'après la théorie DLVO classique, fonction de la distance (d) séparant deux surfaces. $V_A(d)$ et $V_R(d)$ représentent respectivement les forces attractives et répulsives.¹⁴⁵

Les expressions de V_A et V_R varient en fonction de la géométrie des surfaces¹⁴⁵, i.e. des particules²⁷⁹. L'état de surface peut également influencer sur les forces d'hydratation ou stériques et alors limiter l'effet des forces attractives interparticulaires de type van der Waals²⁴². Il existe différentes méthodes pour calculer et mesurer ces forces²⁸⁰. Pour accéder à une description poussée de l'application de la théorie DLVO aux problèmes de déposition de particules, on peut consulter l'article complet de Adamczyk et Werofiski (1999)²⁸¹.

La stabilité d'un système colloïdal est déterminée par la barrière d'énergie résultante des forces de répulsion et d'attraction. Plus cette barrière est élevée, moins les colloïdes pourront s'approcher suffisamment près pour que les attractions de Van der Waals prédominent sur les répulsions électrostatiques et lient les colloïdes entre eux. Ceci est illustré par la figure 98. La gravité peut également générer une multitude d'effets, mais il n'existe pas de solution générale décrivant tous ceux-ci²⁸².

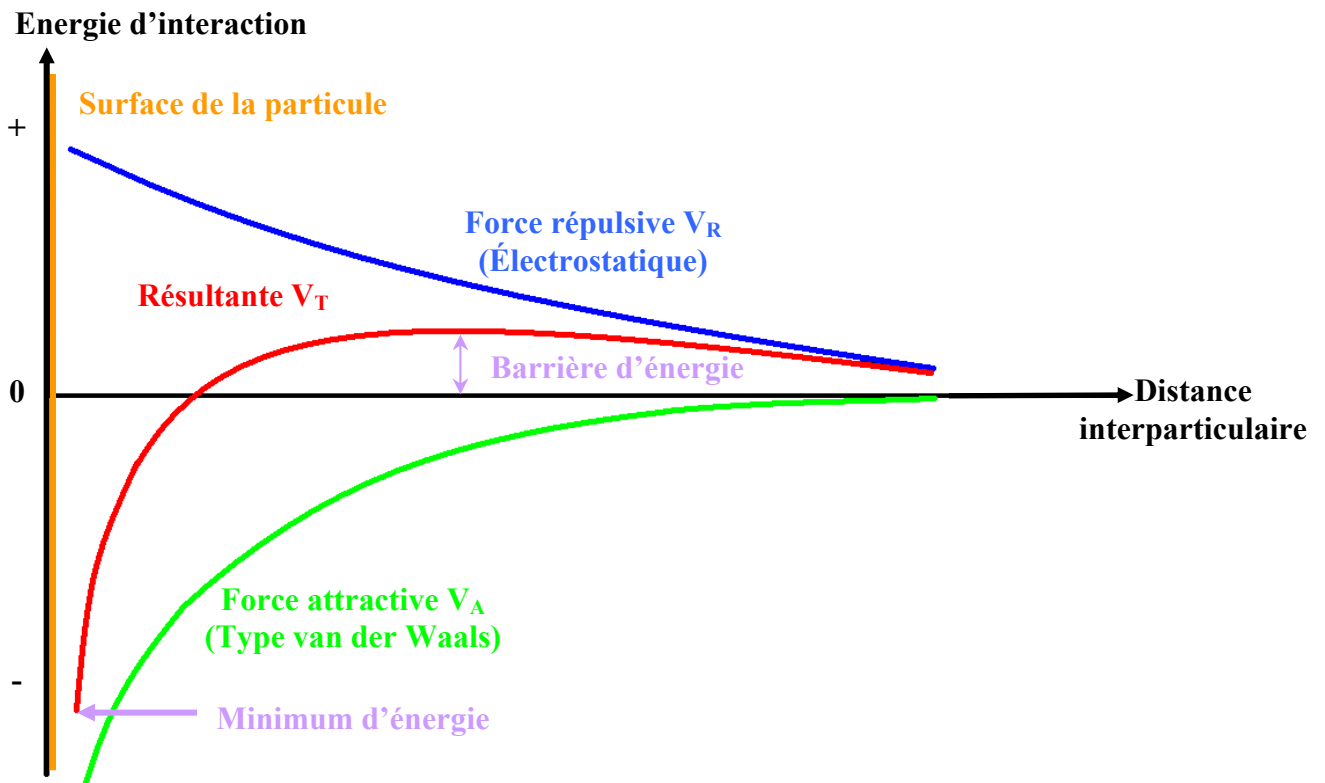


Figure 98 : évolution de l'énergie d'interaction en fonction de la distance séparant deux particules d'après la théorie DLVO.

Le mouvement des colloïdes est régi par le mouvement Brownien. Donc, lors des collisions interparticulaires, les colloïdes vont s'agréger de manière irréversible si leur énergie cinétique est suffisante pour leur faire franchir ladite barrière énergétique^{283 284}. Ainsi, une suspension colloïdale stable est caractérisée par une barrière d'énergie élevée. Une formalisation mathématique du ratio de stabilité (W) a été définie par Fuchs (1934)¹⁴⁵ (équation 29).

$$W = 2a \int_0^{\infty} e^{\left(\frac{V_T}{k \times T} \right) \left(\frac{d}{d+2a} \right)^2}$$

Équation 29 : ratio de stabilité d'une solution de colloïdes. a = diamètre des particules (nm). d = distance d'interaction entre les particules (nm). k = constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). T = température absolue (°K).¹⁴⁵

W est le facteur par lequel l'agglomération est plus lente qu'en l'absence de barrière d'énergie. En première approximation, W est lié à l'énergie potentielle de la barrière d'énergie¹⁴⁵.

L'énergie cinétique des particules en suspension est répartie de façon statistique. En conséquence, il peut y avoir des molécules se mouvant à faible vitesse dans une suspension qui possède une forte énergie cinétique, qui ne s'aggloméreront pas, et inversement. Les particules suffisamment grandes sont également soumises aux forces de gravité²⁸². Ainsi, l'agglomération de particules, de même que leur sédimentation, diminue leur concentration en suspension, ce qui réduit les probabilités et la fréquence de collision. Il faut donc garder à l'esprit que la stabilité d'une suspension est plutôt une traduction du temps nécessaire aux particules pour se lier. Si ce temps est infiniment long, la suspension sera dite stable. En

revanche, pour des temps plus courts, le ratio de stabilité renseignera sur la cinétique d'agrégation.

Le ratio de stabilité met en lumière divers facteurs physicochimiques influant sur la stabilité des suspensions de colloïdes. Celles-ci seront moins stables en augmentant l'énergie cinétique (e.g. en augmentant la température) et/ou en abaissant la barrière d'énergie (e.g. en augmentant la force ionique). La barrière d'énergie augmente également avec la taille des particules et le potentiel de surface (dans la pratique, le potentiel ζ)²⁸⁵. La stabilité des suspensions de colloïdes est également influencée par des facteurs chimiques. Ainsi, les espèces adsorbables déstabilisent les suspensions de colloïdes à des concentrations plus basses que les espèces non adsorbables¹⁴⁵.

Dans certains cas la théorie DLVO prévoit la formation d'un second minimum d'énergie. Ceci arrive par exemple en augmentant la force ionique, auquel cas V_R est relativement faible (figure 99). L'énergie de ce second minimum est moindre que celle du premier, mais est plus facilement accessible. Deux particules peuvent donc adhérer à une distance plus grande, cependant avec une force moindre. La liaison est alors suffisamment forte pour résister au mouvement Brownien, mais reste néanmoins faible. Les agrégats créés dans ces conditions sont appelés faibles flocs²⁸⁶. Leur adhésion reste réversible. Par exemple, les faibles flocs peuvent être dissociés sous l'action d'une agitation vigoureuse²⁸⁶.

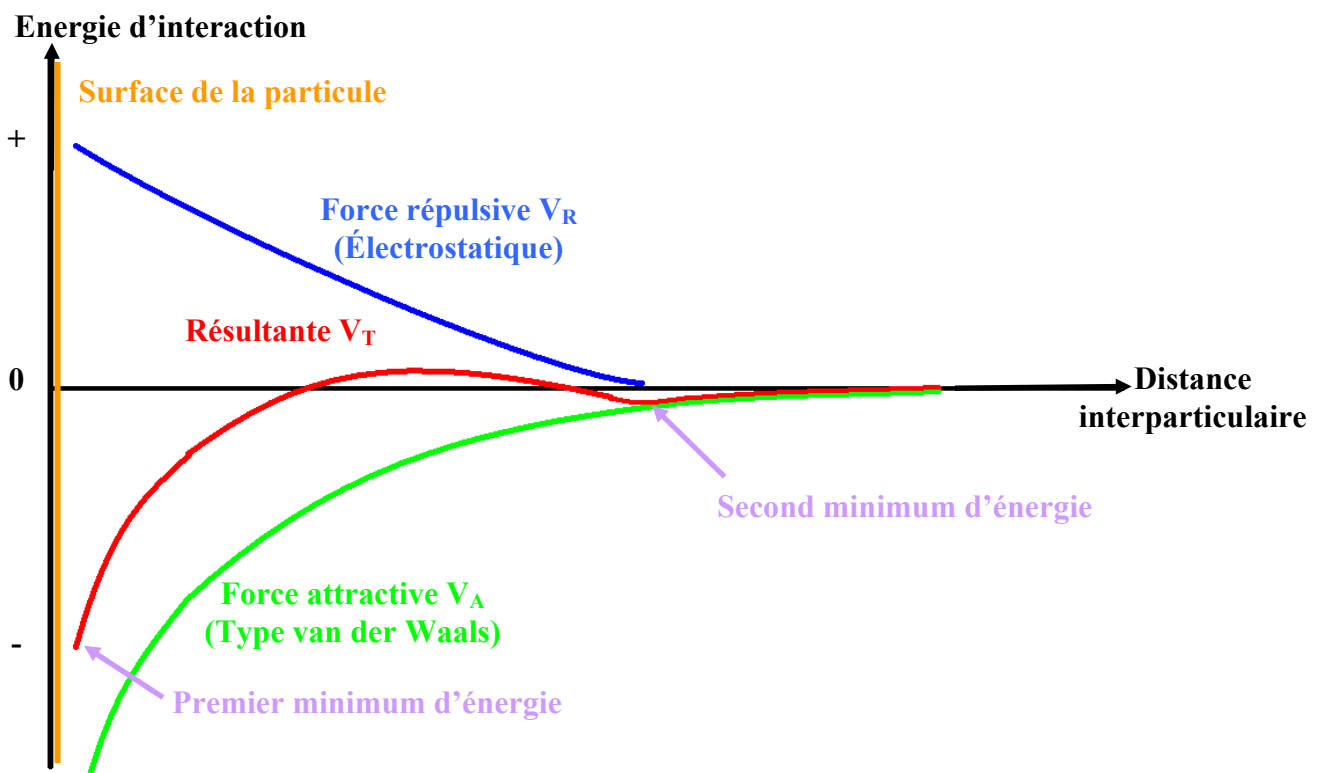


Figure 99 : évolution de l'énergie d'interaction en fonction de la distance séparant deux particules d'après la théorie DLVO avec une répulsion électrostatique réduite (e.g. en abaissant la force ionique), laissant apparaître un second minimum d'énergie.

Les particules interagissent entre elles, mais aussi avec les surfaces (plan infini eu égard à la taille des particules²⁷⁹)²⁸⁷. Ainsi, les colloïdes peuvent non seulement s'agréger et éventuellement précipiter, mais également s'agréger avec une surface, y compris les agrégats formés sédimentant sur elle.

Cependant, la théorie DLVO classique ne décrit pas satisfaisamment tous les phénomènes²⁸⁸ (e.g. la formation et l'évolution de cristaux colloïdaux à faibles concentration

et force ionique ²⁸³). Ainsi, des versions plus raffinée de cette théorie ont été développées, tenant compte d'interactions de type hydrodynamique ^{289 290 291}, acide-base ²⁹² ou encore stériques ²⁹³. Les théories tenant compte de forces non-DLVO (en plus des interactions électrostatiques et van der Waals) portent le nom de théorie DLVO étendue ou XDLVO (« extended DLVO ») ^{294 295 296}. Notamment, les interactions acide base jouent un rôle majeur (équation 30) ²⁹⁷.

$$V_T(d) = V_V(d) + V_E(d) + V_{AB}(d)$$

Équation 30 : énergie d'interaction totale ($V_T(d)$) d'après la théorie DLVO étendue, fonction de la distance (d) séparant deux surfaces. $V_V(d)$, $V_E(d)$ et $V_{AB}(d)$ représentent respectivement les forces de van der Waals, électrostatiques et acide-base de Lewis ⁹¹.

En général en milieu aqueux, la théorie XDLVO décrit mieux les interactions que la théorie DLVO ²⁹⁸.

Malgré tout, des différences sensibles ont été observées entre les phénomènes prédits par la théorie XDLVO et les observations expérimentales « réelles ». Ceci est dû sans doute à des hétérogénéités physiques et chimiques ^{281 299 300}. Ainsi, selon le type d'espèces ioniques utilisées les forces entre particules peuvent changer ³⁰¹. De même, la rugosité des surfaces joue un rôle dans l'importance des interactions DLVO ^{91 302} (figure 100).

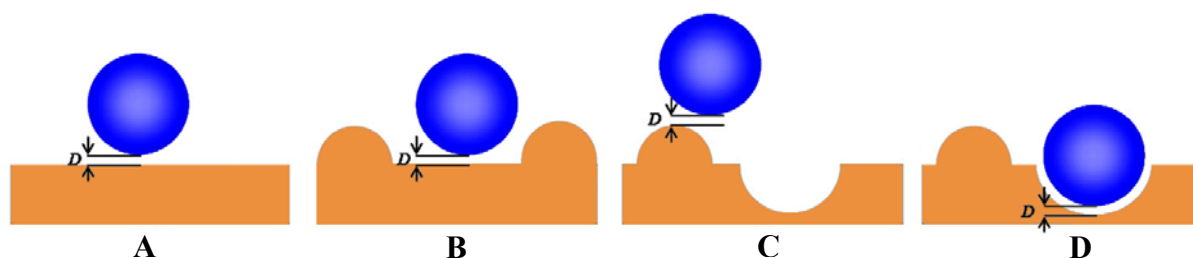


Figure 100 : distance (D) séparant une particule d'une surface suivant différentes géométries d'interaction. Une particule peut présenter la même force d'interaction avec une surface rugueuse (B) qu'avec une surface plane (A), mais cette force varie à proximité d'une excroissance (C) ou d'une anfractuosité (D) ⁹¹.

Il a été montré qu'une particule s'approchant d'une surface rugueuse peut entrer en contact avec une excroissance, entraînant une interaction de type sphère-sphère qui sera moindre d'une interaction sphère-plan ^{90 91}. Une particule peut aussi rencontrer une anfractuosité créant une interaction jusqu'à cinq fois plus importante qu'une interaction sphère-plan ^{89 91}. Une augmentation de la surface spécifique accentue l'agrégation ⁹¹. Il a été observé qu'il existe des seuils, déterminés par l'hydratation et le pH, délimitant le passage d'un état agrégé à un état dispersé ²³¹.

Différents modèles ont été développés afin de prédire la cinétique d'agrégation de particules. Pour ce faire, une solution numérique de l'équation de Smoluchowski (décrite aux chapitres 2.3 et 3.2.2) a été utilisée en tenant compte de la taille des particules et de l'efficacité de leur collision ³³. Il a été montré qu'un pH proche du point de charge zéro des colloïdes étudiés favorise la formation plus rapide d'agrégats de diamètre plus importants. D'autres modèles existent ^{303 304 305 306}, basés sur différents paramètres et/ou hypothèses.

D'une manière générale, ce sont les caractéristiques hydrodynamiques et la fréquence de collision des particules qui déterminent la cinétique d'agglomération. Celle-ci est fonction de la concentration en particules, de la contrainte de cisaillement, de la chimie et de la charge de surface et de la diffusion ²⁴⁶. Une expression de la cinétique d'agglomération est donnée par l'équation 31 ³⁰⁷.

$$\frac{-dN}{dt} = k * \alpha * G * \Phi * N$$

Équation 31 : vitesse d'agglomération de particules en suspension (-dN/dt)^{246 307}. k = constante (sans unité). α = facteur de collision ($\alpha = 10^{-x}$ traduit le fait qu'une collision sur 10^x est efficace). G = gradient de vitesse (temps⁻¹). Φ = concentration volumique des particules (volume/volume). N = nombre de particules dans un volume donné (nombre/volume).

La floculation correspond à l'agrégation de particules dispersées en suspension. Les floculats ainsi formés peuvent à leur tour s'agréger, ce phénomène portant le nom de coagulation. La sédimentation, i.e. la chute des particules, peut (ou pas) se produire à n'importe lequel de ces stades. La floculation est vue comme un processus réversible, à l'inverse de la coagulation³⁰⁸.

Une description théorique plus spécifique à l'application envisagée concernant la déposition de colloïdes sur une surface est donnée dans l'annexe II. Cette description se focalise notamment sur les colloïdes d'alumine.

Références bibliographiques

- ¹ CLARK DAVID L., HOBART DAVID E., NEU MARY P. . « Actinide Carbonate Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry ». *Chem. Rev.*, 1995, 95(1), p. 25-48.
- ² CARLSSON ERIK, BÜCHEL GEORG. « Screening of residual contamination at a former uranium heap leaching site, Thuringia, Germany ». *Chemie der Erde*, 19 septembre 2005, 65, p. 75-95.
- ³ SCHÖNER ANGELIKA, NOUBACTEP CHICGOUA, BÜCHEL GEORG, SAUTER MARTIN. « Geochemistry of natural wetlands in former uranium milling sites (astern Germany) and implications for uranium retention ». *Chemie der Erde*, 18 février 2009, 69, p. 91-116.
- ⁴ RUFYIKIRI GERVAIS, WANNIJN JEAN, WANG LIAN, THIRY YVES. « Effects of phosphorus fertilization on the availability and uptake of uranium and nutrients by plants grown on soil derived from uranium mining debris ». *Environmental Pollution*, juin 2006, 141(3), p. 420-427.
- ⁵ BERNHARD G., GEIPEL G., BRENDLER V., NITSCH H. . « Uranium speciation in waters of different uranium mining areas ». *Journal of Alloys and Compounds*, 12 juin 1998, Volumes 271-273, p. 201-205.
- ⁶ REMPE NORBERT T. . « Permanent underground repositories for radioactive waste ». *Progress in Nuclear Energy*, 2007, 49, p. 365-374.
- ⁷ DEL NERO MIRELLA, GALINDO CATHERINE, BARILLON REMI, HALTER ERIC, MADÉ BENOIT. « Adsorption of Uranyl (UO_2^{2+}) Ions on Phosphate-Modified Colloidal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ». Soumis à *Environmental Science and Technology*.
- ⁸ HENRY MARC, MERCERON THIERRY. « An Independant Method for Data Selection of Long-life Radionuclides (Actinides and Fission Products) in the Geosphere ». *Radiochimica Acta*, 1994, 66/67, p. 57-61.
- ⁹ MACCARTHY P. . « The principles of humic substances ». *Soil Sci.*, 2001, 166, p. 738-751.
- ¹⁰ STEVENSON F.J. .*Humic Chemistry: Genesis, Composition and Reactions*. New York : Wiley-Interscience, 1994.
- ¹¹ JADA A., AITAKBOUR R., DOUCH J. . « Surface charge and adsorption from water onto quartzs and of humic acid ». *Chemosphere*, 2006, 64, p. 1287-1295.
- ¹² SPOSITO G. . *The Surface Chemistry of Soil*. New York : Oxford University Press, 1984.
- ¹³ CHENG T., BARNETT M.O., RODEN E.E., ZHUANG J. . « Effects of phosphate on uranium(VI) adsorption to goethite-coated sand ». *Environmental Science and Technology*, 2004, 38, p. 6059-6065.
- ¹⁴ GUO ZHIJUN, YAN CHAO, XU JIANG, WU WANGSUO. « Sorption of U(VI) and phosphate on γ - alumina: binary and ternary sorption systems ». *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, 336, p. 123-129.
- ¹⁵ LIENERT C., SHORT S.A., VON GUNTEN H.R. . « Uranium infiltration from a river to shallow groundwater ». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 58, p. 5455-5463.
- ¹⁶ READ D., BENNET D.G., HOOKER P.J., IVANOVICH M., LONGWORTH G., MILODOWSKI A.E., NOY D.J. . « The migration of uranium into peat-rich soils at Broubster, Caithness, Scotland, U.K. In: Kim J.I.; De Marsily G. Editors, Chemistry and Migration of Actinides and Fission Products. J. Contam. Hydrol. 1993, 13, 291-308 (special issue).
- ¹⁷ SWANTON S.W., BASTON G., COWPER M.M., CHARNOCKET J.M. . « EXAFS study of uranium(VI) sorbed to hematite ». *Speciation, techniques and facilities for radioactive materials at synchrotron light sources*, 4-6 octobre 1998, p. 111-119. (Workshop - Grenoble). <http://www.nea.fr/html/science/docs/pubs/nea1727-speciation.pdf> .
- ¹⁸ GROUDEV S. N., BRATCOVA S. G., KOMNITSAS K. . « Treatment of waters polluted with radioactive elements and heavy metals by means of a laboratory passive system ». *Minerals Engineering*, mars 1999, Volume 12, Issue 3, p. 261-270.
- ¹⁹ SANCHEZ C., ROZES L., RIBOT F., LABERTY-ROBERT C., GROSSO D., SASOYE C., BOISSIERE C., NICOLE L. . « “Chimie douce” : A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials ». In press.
- ²⁰ YAO K.M., HABIBIAN M.T., O'MELIA C.R. . « Water and waste water filtration-concepts and applications ». *Environ. Sci. Technol.*, 1971, 5, p. 1105-1112.
- ²¹ BRADFORD SCOTT A., TORKZABAN SAEED, WALKER SHARON L. . « Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media ». *Water Research*, juillet 2007, 41 (13), p. 3012-3024.
- ²² LI X., SCHEIBE T.D., JOHNSON W.P. . « Apparent decreases in colloid deposition rate coefficient with distance of transport under unfavorable deposition conditions: a general phenomenon ». *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (21), p. 5616-5625.
- ²³ TUFENKJI N., ELIMELECH M. . « Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions ». *Langmuir*, 2004, 20, p. 10818-10828.
- ²⁴ TUFENKJI N., ELIMELECH M. . « Breakdown of colloid filtration theory: role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities ». *Langmuir*, 2005, 21, p. 841-852.

- ²⁵ KRETZSCHMAR R., BARMETTLER K., GROLMUN D., YAN Y.D., BORKOVEC M., STICHER H. . « Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media ». *Water Resour. Res.*, 1997, 33 (5), p. 1129–1137.
- ²⁶ TAN Y., CANNON J.T., BAVEYE P., ALEXANDER M. . « Transport of bacteria in an aquifer sand-experiments and model simulations ». *Water Resour. Res.*, 1994, 30, p. 3243–3252.
- ²⁷ COMPERE F., POREL G. DELAY F. . « Transport and retention of clay particles in saturated porous media: influence of ionic strength and pore velocity ». *J. Contam. Hydrol.*, 2001, 49, p. 1-21.
- ²⁸ WANG D.S., GERBA C.P., LANCE J.C. . « Effect of soil permeability on virus removal through soil ». *Appl. Environ. Microbiol.*, 1981, 42, p. 83–88.
- ²⁹ CUSHING R.S., LAWLER D.F. . « Depth filtration: fundamental investigation through three-dimensional trajectory analysis ». *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, p. 3793–3801.
- ³⁰ BERGENDAHL J., GRASSO D. . « Colloid generation during batch leaching tests: mechanics of disaggregation ». *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 1998, 135, p. 193–205.
- ³¹ LI X., JOHNSON W.P. . « Nonmonotonic variations in deposition rate coefficients of microspheres in porous media under unfavorable deposition conditions ». *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, p. 1658–1665.
- ³² LI X., ZHANG P., LIN C.L., JOHNSON W.P. . « Role of hydrodynamic drag on microsphere deposition and re-entrainment in porous media under unfavorable conditions ». *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, p. 4012–4020.
- ³³ GARDNER K.H., THEIS T.L., YOUNG T.C. . « Colloid aggregation : numerical solution and measurements ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 141, p. 237-252.
- ³⁴ HONEYMAN B.D., SANTACHI P.H. . Dans : BUFFLE J., VAN LEEUWEN H.P. . *Environmental Particles*. Chelsea : Lewis, 1992.
- ³⁵ GLWQB. Annual Report of Great Lakes Water Quality Board to International Joint Commission, International Joint Commission, Windsor, ON, 1987.
- ³⁶ WEILENMANN U., O'MELIA C.R., STUMM W. . « Particle transport in lakes : Models and measurements ». *Limnol. Oceanogr.*, 1989, 34(1), p. 1-18.
- ³⁷ TANG Yuanzhi, REEDER Richard J. . « Uranyl and arsenate cosorption on aluminum oxide surface ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73, p. 2727–2743.
- ³⁸ LEHMANN S., GEIPEL G., GRAMBOLE G., BERNHARD G. . « A novel time-resolved laser fluorescence spectroscopy system for research on complexation of uranium(IV) ». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 73, p. 902–908.
- ³⁹ BERNHARD G., GEIPEL G., BRENDLER V., NITSCHKE H. « Sorption of Uranium(VI) on Rock Material of a Mine Tailing Pile: Solution Speciation by Fluorescence Spectroscopy ». *Radiochimica Acta*, 1996, 74, p. 87-91.
- ⁴⁰ DEL NERO M., GALINDO C., BARILLON R., HALTER E., MADE B. . « Surface reactivity of α -Al₂O₃ and mechanisms of phosphate sorption: *in situ* ATR-FTIR spectroscopy and zeta potential studies ». *Journal of Colloid and Interface Science*. Sous presse.
- ⁴¹ CARROLL S.A., BRUNO J. . « Mineral-solution interactions in the U(VI)-CO₂-H₂O system ». *Radiochimica Acta*, 1991, 52/53, p. 187-193.
- ⁴² IVANOVICH M., HARMON R.S. . *Uranium-series disequilibrium: applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. 2^{ème} éd. . Oxford: Clarendon Press, 1992.
- ⁴³ KIM J.I., BUCKAU G., KLENZE R. . *Natural analogues in Radioactive Waste Disposal*. London : Graham and Trotman, 1987.
- ⁴⁴ DUFF M. C., COUGHLIN J. U., HUNTER D. B. . « Uranium coprecipitation with iron oxide minerals ». *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2002, 66, p. 3533–3547.
- ⁴⁵ GEIPEL G., REICH T., BRENDLER V., NITSCHKE H. . « Laser and X-ray spectroscopic studies of uranium-calcite interface phenomena ». *J. Nucl. Mater.*, 1997, 248, p.408-411.
- ⁴⁶ HO C. H., MILLER N. H. . « Adsorption of uranyl species from bicarbonate solution onto hematite particles ». *J. Colloid Interf. Sci.*, 1986, 110, p. 165–171.
- ⁴⁷ DUFF M. C., AMRHEIN C. . « Uranium(VI) adsorption on goethite and soil in carbonate solutions ». *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60, p. 1393–1400.
- ⁴⁸ MISSANA T., GARCIA-GUTIERREZ M., MAFFIOTTE C. . « Experimental and modeling study of the uranium(VI) sorption on goethite ». *J. Colloid Interf. Sci.*, 2003, 260, p. 291–301.
- ⁴⁹ GIAMMAR D.E., HERING J.G. . « Time scales for sorption-desorption and surface precipitation of uranyl on goethite ». *Environmental science and technology*, 2001, 35(16), p. 3332-3337.
- ⁵⁰ HAN R. P., ZOU W. H., WANG Y., ZHU L. . « Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect ». *J. Environ. Radioact.*, 2007, 93, p. 127–143.
- ⁵¹ PRIKRYL J. D., PABALAN R. T., TURNER D. R., LESLIE B. W. . « Uranium sorption on α -alumina: effects of pH and surface-area/solution-volume ratio ». *Radiochim. Acta*, 1994, 66(67), p. 291–296.

- ⁵² PANDEY N. K. . « Effect of pH on adsorption of U(VI) on TiO₂, c-Al₂O₃ and SiO₂ surface from aqueous solution ». *Oxid. Commun.*, 2006, 29, p. 698-707.
- ⁵³ PAYNE T.E., DAVIS J.A., WAITE T.D. . « Uranium retention by weathered schists. The role of iron minerals ». *Radiochimica acta*, 1994, 66/67, p. 297-303.
- ⁵⁴ DEL NERO M., SALAH S., MIURA T., CLEMENT A., GAUTHIER-LAFAYE F. . « Sorption/desorption processes of uranium on clayey samples of the Bangombé natural reactor zone (Oklo, Gabon) ». *Radiochimica Acta*, 1999, 87, p. 135-139.
- ⁵⁵ BRUNO J., DURO L., DE PABLO J., CASAS I., AYORA C., DELGADO J., GIMENO M. J., PEÑA J., LINKLATER C., PEREZ DEL VILLAR L., GOMEZ P. . « Estimation of the concentrations of trace metals in natural systems. The application of codissolution and coprecipitation approaches to El Berrocal (Spain) and Poços de Caldas (Brazil) ». *Chemical geology*, 1998, 151, p. 277-291.
- ⁵⁶ BRUNO J., DURO L., GRIVE M. . « The applicability and limitations of thermodynamics geochemical models to simulate trace element behaviour in natural waters. Lessons learned from natural analogue studies ». *Chemical geology*, 2002, 190, p. 371-393.
- ⁵⁷ MURAKAMI TAKASHI, OHNUKI TOSHIHIKO, ISOBE HIROSHI, SATO TSUTOMU. . « Mobility of uranium during weathering ». *American Mineralogist*, octobre 1997, 82 (9-10), p. 888-899
- ⁵⁸ DOWDALL M., GWYNN J. P., MORAN C., DAVIDS C., DEA J. O., LIND B. . « Organic soil as a radionuclide sink in a High Arctic environment ». *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, 266, p. 217-223.
- ⁵⁹ CRANÇON P., VAN DER LEE J. . « Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils ». *Radiochimica Acta*, 2003, 91, p. 673-679.
- ⁶⁰ PAYNE, T.E., LUMPKIN G.R., WAITE, T.D. . *Uranium(VI) adsorption on model minerals: controlling factors and surface complexation modeling*. Dans : E. Jenne (ed), *Adsorption of Metals by Geomedia*, Academic Press, 1998, p. 2-74.
- ⁶¹ DEL NERO M., FROIDEVAL A., GAILLARD C., MIGNOT G., BARILLON R., MUNIER I., OZGÜMÜS A. . « Mechanisms of uranyl sorption ». *Geological Society, London, Special Publications*, 2004, 236, p. 545-560.
- ⁶² TURNER DAVID R., SASSMAN STEPHEN A. . « Approaches to sorption modeling for high-level waste performance assessment ». *Journal of Contaminant Hydrology*, février 1996, 21(1-4), p. 311-332.
- ⁶³ GABRIEL U., CHARLET L., SCHLÄPFER C.W., VIAL J.C., BRACHMANN A., GEIPEL G. . « Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy ». *J. Colloid Interf. Sci.*, 2001, 239, p. 358-368.
- ⁶⁴ BARGAR J. R., REITMEYER R., LENHART J. J., DAVIS J. A. . « Characterization of U(VI)-carbonate ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements ». *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2000, 64, p. 2737-2749.
- ⁶⁵ MAHER KATE, STEEFEL CARL I., DEPAOLO DONALD J., VIANI BRIAN E. . « The mineral dissolution rate conundrum: Insights from reactive transport modeling of U isotopes and pore fluid chemistry in marine sediments ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70, p. 337-363.
- ⁶⁶ LEFEVRE G. . « In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides ». *Advances in Colloid and Interface Science*, 19 mars 2004, Volume 107, Issues 2-3, p. 109-123.
- ⁶⁷ HUG STEPHAN J. . « In situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 188, p. 415-422.
- ⁶⁸ HALTER ERIC, MONTGOMERY PAUL, MONTANER DENIS, BARILLON REMI, DEL NERO MIREILLE, GALINDO CATHERINE, GEORG SYLVIA. « Characterization of inhomogeneous colloidal layers using adapted coherence probe microscopy ». Soumis à *Applied Surface Science*.
- ⁶⁹ LEFEVRE G., FEDOROFF M. . « Sorption of sulfate ions onto hematite studied by attenuated total reflection-infrared spectroscopy: Kinetics and competition with other ions ». *Physics and Chemistry of the Earth*, 2006, 31, p. 499-504.
- ⁷⁰ MONTGOMERY Paul, Paul.Montgomery@iness.c-strasbourg.fr, InESS (Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes), 23, rue du Loess - BP 20 CR - F-67037 STRASBOURG Cedex 2.
- ⁷¹ MONTANER Denis, Denis.Montaner@iness.c-strasbourg.fr, InESS (Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes), 23, rue du Loess - BP 20 CR - F-67037 STRASBOURG Cedex 2.
- ⁷² G. BINNING, H. ROHRER, CH. GERBER, E. WEIBEL. « Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy ». *Physical Review Letters*, 1982, 49(1), p.57-60.
- ⁷³ J.P. EBERHART. *Analyse Structurale et chimique des matériaux*. Paris : Edition Dunod, 1997.
- ⁷⁴ Le courrier du CNRS. *Spécial imagerie scientifique*. Supplément aux numéros 66-67-68. Janvier-juin 1987.
- ⁷⁵ Bai C. . *Scanning Tunneling Microscopy and its application*. Spring series dans Surface sciences, 1992, 32. Shanghai Scientific and technical publishers.

- ⁷⁶ LANDOLT D. . *Corrosion et chimie de surfaces des matériaux*. Lausanne, presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- ⁷⁷ BINNING G., QUATE C.F., GERBER CH. . « Atomic force Microscopy ». *Physical review letters*, 1986, 56(9), p. 930-933.
- ⁷⁸ COULON G. . « Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2000, AM3280, p. 1-9.
- ⁷⁹ WILLIAMS D.C. . *Optical methods in engineering metrology*. Première édition. Londres & New York : Chapman Hall, 1993.
- ⁸⁰ BOUHIFD Mounir. *Conception d'un capteur interférométrique et sa caractérisation par imagerie numérique*. Thèse. Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1998.
- ⁸¹ MALACARA D. . *Optical shop testing*. Deuxième édition. New York : John Wiley & Sons, 1992.
- ⁸² PETITGRAND S. . *Méthodes de microscopie interférométriques 3D statiques et dynamiques pour la caractérisation de la technologie et du comportement des microsystèmes*. Thèse. Université Paris-Sud XI, Institut d'Electronique Fondamentale, Orsay, France, 2005.
- ⁸³ MONTGOMERY P.C., BENATMANE A., FOGARASSY E., PONPON J.P. . « Large area, high resolution analysis of surface roughness of semiconductors using interference microscopy ». *Materials Science and Engineering B*, 30 avril 2002, 91-92, p. 79-82.
- ⁸⁴ MONTGOMERY P., MONTANER D., MANZARDO O., FLURY M. AND HERZIG H.P.. « The metrology of a miniature FT spectrometer MOEMS device using white light scanning interference microscopy ». *Thin Solid Films*, 22 février 2004, 450(1), p. 79-83.
- ⁸⁵ BENATMANE A., MONTGOMERY P.C. . « 3D analysis of buried interfaces using interference microscopy ». *Eur. Phys. J. – Appl. Phys.*, 2004, 27, p. 411-414.
- ⁸⁶ PECHEVA E., MONTGOMERY P.C., MONTANER D., PRAMATAROVA L., ZANEV Z. . « Optimised 3D surface measurement of hydroxyapatite layers using adapted white light scanning interferometry ». *Proc. SPIE*, 2006, 6341, p. 634137 (i.e. papier N° 37 dans v. 6341).
- ⁸⁷ Alpha Aesar, produit numéro 44652. Données fournisseur, disponibles sur internet : <http://www.alfa-chemcat.com/onlinecatalogue/produkt.asp?item=44652>
- ⁸⁸ Alpha Aesar, produit numéro 42573. Données fournisseur, disponibles sur internet : <http://www.alfa-chemcat.com/onlinecatalogue/produkt.asp?item=42573>
- ⁸⁹ HOEK E.M.V. . Ph.D. dissertation, Chemical Engineering Department, Yale University, New Haven, CT, 2002.
- ⁹⁰ ELIMELECH M., O'MELIA C.R. . « Effect of particle size on collision efficiency in the deposition of brownian particles with electrostatic energy barriers ». *Langmuir*, 1990, 6, p. 1153-1163.
- ⁹¹ HOEK ERIC M.V., AGARWAL GAURAV K. . « Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298, p. 50–58.
- ⁹² WEAST ROBERT C. . *Handbook of Chemistry and physics*. 66th edition. Florida : CRC Press, 1985.
- ⁹³ DE LEEUW NORA H., PARKER STEPHEN C. . « Effect of Chemisorption and Physisorption of Water on the Surface Structure and Stability of α -Alumina ». *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82(11), p.3209-3216.
- ⁹⁴ WANG Z. L. . « Atomic Step Structures on Cleaved α -Alumina (012) Surfaces ». *Surf. Sci.*, 1992, 271(3), p. 477-492.
- ⁹⁵ GODIN T. J., LAFEMINA J. P. . « Atomic and Electronic Structure of the Corundum (α -Alumina) (0001) Surface ». *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1994, 49(11), p. 7691–7696.
- ⁹⁶ MACKRODT W. C., DAVEY R. J., BLACK S. N., DOCHERTY R. . « The Morphology of α -Al₂O₃ and α -Fe₂O₃: The Importance of Surface Relaxation ». *J. Cryst. Growth*, 1987, 80, p. 441-446.
- ⁹⁷ Mackrodt W. C. . « Classical and Quantum Simulation of the Surface Properties of α -Al₂O₃ ». *Philos. Trans. R. Soc. London A*, 1992, 341, p. 301-312.
- ⁹⁸ MANASSIDIS I., GILLAN M. J. . « Structure and Energetics of Alumina Surfaces Calculated from First Principles ». *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77(2), p. 335-338.
- ⁹⁹ GAY D. H., ROHL A. L. . « MARVIN: A New Computer Code for Studying Surfaces and Interfaces and Its Application to Calculating the Crystal Morphologies of Corundum and Zircon ». *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91(5), p. 925-936.
- ¹⁰⁰ KRUSE C., FINNIS M. W., LIN J. S., PAYNE M. C., MILMAN V. Y., DE VITA A., GILLAN M. J. . « First-Principles Study of the Atomistic and Electronic Structure of the Niobium– α -Alumina (0001) Interface ». *Philos. Mag. Lett.*, 1996, 73, p. 377-383.
- ¹⁰¹ PUCHIN V. E., GALE J. D., SHLUGER A. L., KOTOMIN E. A., GUENSTER J., BRAUSE M., AND V. KEMPTER. « Atomic and Electronic Structure of the Corundum (0001) Surface : Comparison with Surface Spectroscopies ». *Surf. Sci.*, 1997, 370, p. 190-200.
- ¹⁰² DANA E. S. . *A Textbook of Mineralogy*. New York : Wiley, 1941.

- ¹⁰³ GUENARD P., RENAUD G., BARBIER A., GAUTIER-SOYER M. « Determination of the α -Al₂O₃(0001) surface relaxation and termination by measurements of crystal truncation rods ». *Surf. Rev. Lett.*, 1997, 5, p. 321-324.
- ¹⁰⁴ NYGREN MARTIN A., GAY DAVID H., CATLOW C. RICHARD A. . « Hydroxylation of the surface of the corundum basal plane ». *Surface Science*, 1997, 380, p. 113-123.
- ¹⁰⁵ STREITZ F. H., MINTMIRE J. W. . « Electrostatic Potentials for Metal-Oxide Surfaces and Interfaces ». *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, 1994, 50(16), p. 1996-2003.
- ¹⁰⁶ DZOMBAK, D. A., MOREL, F. M. M. . *Surface Complexation Modelling*. New York : Wiley & Sons, 1990.
- ¹⁰⁷ BOILY JEAN-FRANÇOIS, FEIN JEREMY B. . « Experimental study of cadmium-citrate co-adsorption onto α -Al₂O₃ ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(16), p. 2929-2938.
- ¹⁰⁸ KATZ LYNN E., HAYES KIM F. . « Surface Complexation Modeling: I. Strategy for Modeling Monomer Complex Formation at Moderate Surface Coverage ». *Physics Letters B*, 23 novembre 1995, 363(3), p. 201-216.
- ¹⁰⁹ BOILY JEAN-FRANÇOIS, FEIN JEREMY B. . « Proton binding to humic acids and sorption of Pb(II) and humic acid to the corundum surface ». *Chemical Geology*, 2000, 168, p. 239-253.
- ¹¹⁰ BOILY JEAN-FRANÇOIS, FEIN JEREMY B. . « Adsorption of Pb(II) and benzenecarboxylates onto corundum ». *Chemical Geology*, 1998, 148, p. 157-175.
- ¹¹¹ SVERJENSKY DIMITRI A., SAHAI NITA. « Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20), p. 3773-3797.
- ¹¹² SZE ALICE, ERICKSON DAVID, REN LIQING, LI DONGQING. « Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 26, p. 402-410.
- ¹¹³ EVANS D.F., WENNERSTRÖM H. . *The Colloidal Domain : Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. New York : Wiley, 1999.
- ¹¹⁴ ABRAMSON H.A., MOYER L.S., GARIN H.M. . *Electrophoresis of Proteins*. New York : Reinhold, 1942.
- ¹¹⁵ H.J.JACOBASCH. « Untersuchungen zum Einfluß der Polymerzusammensetzung und der Nachbehandlung auf das Zeta-Potential von Faserstoffen ». *Acta Polymerica*, aout 1980, 31(8), p. 481-484.
- ¹¹⁶ FURUSAWA K., UCHIYAMA K. . « Collaborative studies of zeta-potential measurements and Electrophoretic measurements using reference sample ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 140, p. 217-226.
- ¹¹⁷ VEERAMASUNENI S., YALAMMCHILI M.R., MILLER J.D. . « Measurement of interaction forces between silica and α -alumina by atomic force microscopy ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 184(2), p. 594-600.
- ¹¹⁸ YOPPS J. A. , FUERSTENAU D. W. . « The zero point of charge of alpha-alumina ». *Journal of Colloid Science*, janvier 1964, 19(1), p. 61-71.
- ¹¹⁹ ROBINSON MCDONALD, PASK J.A., FUERSTENAU D.W. . « Surface Charge of Alumina and Magnesia in Aqueous Media ». *Journal of the American Ceramic Society*, 1964, 47(10), p. 516-520.
- ¹²⁰ MODI H.J., FUERSTENAU D.W. . « Streaming potential studies on corundum in aqueous solutions of inorganic electrolytes ». *Journal of Physical Chemistry*, 1957, 61(5), p. 640-643.
- ¹²¹ ELDERFIELD H., HEM J.D. . « The development of crystalline structure in aluminium hydroxide polymorphs on ageing ». *Mineralogical Magazine*, 1973, 39, p. 89-96.
- ¹²² NANZYO M. . « Diffuse reflectance infrared spectra of phosphate sorbed on alumina gel ». *J. Soil Sci.*, 1984, 35, p. 63-69.
- ¹²³ FROST R.I., KLOPROGGE J.T., RUSSEL S.C., SZETU J.L. . « Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminium (oxo)hydroxides: gibbsite ». *Applied Spectroscopy*, 1999, 53, p. 423-434.
- ¹²⁴ FROST R.I., KLOPROGGE J.T., RUSSELL S.C., SZETU J.L. . « Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminium (oxo)hydroxides, part II: boehmite ». *Applied Spectroscopy*, 1999a., 53, p. 572-582.
- ¹²⁵ DICKIE S.A., MCQUILLAN A.J. . « In situ Infrared spectroscopic studies of adsorption processes on boehmite particle films: exchange of surface hydroxyl groups observed upon chelation by acetylacetone ». *Langmuir*, 2004, 20, p. 11630-11636.
- ¹²⁶ YOON TAE HYUNJOHNSON, STEPHEN B., MUSGRAVE CHARLES B., BROWN JR. GORDON E. . « Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(22), p. 4505-4518.
- ¹²⁷ SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2009)
- ¹²⁸ VERDES G., GOUT R., CASTET S. . « Thermodynamic properties of the aluminate ion and of bayerite, boehmite, diaspore and gibbsite ». *European journal of mineralogy*, 1992, 4(4), p. 767-792.

- ¹²⁹ HELGESON H.C. . « Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures ». *Am. J. Sci.*, 1969, 267, p. 729-804.
- ¹³⁰ YANG X., SUN Z., WANG D., FORSLING W. . « Surface acid-base properties and hydration /dehydration mechanisms of aluminium (hydr)oxides ». *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 308, p. 395–404.
- ¹³¹ CARRIER XAVIER, MARCEAU ERIC, LAMBERT JEAN-FRANÇOIS, CHE MICHEL. « Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions : 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 15 avril 2007, 308(2), p. 429-437.
- ¹³² LEFEVRE G., DUC M., LEPEUT P., CAPLAIN R., FEDOROFF M. . « Hydration of gamma-alumina in water and its effects on surface reactivity ». *Langmuir*, 2002, 18(20), p. 7530-7537.
- ¹³³ CHEN YUYING, HYLDTOFT JENS, JACOBSEN CLAUS J. H., FAURSKOV NIELSEN OLE. « NIR FT Raman spectroscopic studies of η -Al₂O₃ and Mo/ η -Al₂O₃ catalysts ». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 16 novembre 1995, 51(12), p. 2161-2169.
- ¹³⁴ LI L., STANFORTH R. . « Distinguishing adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite (α -FeOOH) ». *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 230, p. 12-21.
- ¹³⁵ CHUBAR N.I., KANIBOLOTSKY V.A., STRELKO V.V., GALLIOS G.G., SAMANIDOU V.F., SHAPOSHNIKOVA T.O., MILGRANDT V.G., ZHURAVLEV I.Z. . « Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers ». *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 255, p. 55–63.
- ¹³⁶ ZHU M.-X., DING K.-Y., XU S.-H., JIANG X. . « Adsorption of phosphate on hydroxylaluminum and hydroxyliron-montmorillonite complexes ». *J. Hazardous Mat.*, 15 juin 2009, 165(1-3), p. 645-651.
- ¹³⁷ ELZINGA, E. J., SPARKS, D. L. . « Phosphate adsorption onto hematite: An *in situ* ATR-FTIR investigation of the effect of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation ». *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 308, p. 53-70.
- ¹³⁸ PEAK D. . « Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminium oxide / water interface ». *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 303, p. 337–345.
- ¹³⁹ CATALANO J. G., PARK C., FENTER P., ZHANG Z. . « Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite ». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72, p. 1986-2004.
- ¹⁴⁰ BROVCHENKO IVAN, OLEINIKOVA ALLA. *Interfacial and confined water*, Elsevier Science Ltd, 2008.
- ¹⁴¹ P. SOMASUNDARAN, ARTHUR T. HUBBARD. *Encyclopedia of surface and colloid science*. Second edition. Taylor & Francis group, CRC Press Inc, 2006.
- ¹⁴² STUMM WERNERT . « Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition ». *Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects*, 1997, 120, p. 143-166.
- ¹⁴³ ARAI Y., SPARKS D.L. . « ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface ». *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 241, p. 317-326.
- ¹⁴⁴ TEJEDOR-TEJEDOR, M. I., ANDERSON, M. A. . « The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility ». *Langmuir*, 1990, 6, p. 602-611.
- ¹⁴⁵ STUMM WERNER, MORGAN JAMES J. . *Aquatic chemistry. An introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. 2^{ème} éd. . New York : John Wiley & sons, 1981.
- ¹⁴⁶ VAN EMMERIK T. J., SANDSTRÖM D. E., ANTZURKIN O. N., ANGOVE M. J., JOHNSON B. B. . « ³¹P solid-state Nuclear Magnetic Resonance study of the sorption of phosphate onto gibbsite and kaolinite ». *Langmuir*, 2007, 23, p. 3205-3213.
- ¹⁴⁷ LAITI E., PERSSON P., OHMAN L.-O. . « Surface complexation and precipitation at the H-orthophosphate-aged γ -Al₂O₃ / water interface ». *Langmuir*, 1996, 12, p. 2969-2975.
- ¹⁴⁸ BARGAR J.R., REITMEYER R., DAVIS J.A. . « Spectroscopic confirmation of uranium (VI)-carbonate adsorption complexes on hematite ». *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, p. 2481-2484.
- ¹⁴⁹ OSTERGREN JOHN D., TRAINOR THOMAS P., BARGAR JOHN R., BROWN GORDON E. JR., PARKS GEORGE A. . « Inorganic Ligand Effects on Pb(II) Sorption to Goethite (α -FeOOH): I. Carbonate ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 15 mai 2000, 225(2), p. 466-482.
- ¹⁵⁰ VILLALOBOS M., LECKIE J.O. « Surface Complexation Modeling and FTIR Study of Carbonate Adsorption to Goethite ». *J. Colloid Interface Sci.*, 1 mars 2001, 235(1), p. 15-32.
- ¹⁵¹ SU C., SUAREZ D.L. « Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study ». *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, p. 302-311.
- ¹⁵² Common Thermodynamic Database Project. <http://www.ctdp.org>
- ¹⁵³ VAN DER LEE J. . « Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS ». *Technical Report Mines ParisTech LHM/RD/98/39*, 1998.
- ¹⁵⁴ KLÄHN MARCO, MATHIAS GERALD, KÖTTING CARSTEN, NONELLA MARCO, SCHLITTER JÜRGEN, GERWERT KLAUS, TAVAN PAUL. « IR Spectra of Phosphate Ions in Aqueous Solution: Predictions of a DFT/MM Approach Compared with Observations ». *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, p. 6186-6194.
- ¹⁵⁵ BARIL J., MAX J.-J., CHAPADOS C. . « Titration infrarouge de l'acide phosphorique ». *Can. J. Chem.*, 2000, 78(4), p. 490-507.

- ¹⁵⁶ PERSSON P., NIELSSON N., SJÖBERG S. « Structure and Bonding of Orthophosphate Ions at the Iron Oxide-Aqueous Interface ». *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 177, p. 263-275.
- ¹⁵⁷ CHAPMAN A. C., THIRLWELL L. E. « Spectra of phosphorus compounds I . The infra-red spectra of orthophosphates ». *Spectrochim. Acta.*, 1964, 20, p. 937-947.
- ¹⁵⁸ NAKAMOTO K. . *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York : Wiley, 1997.
- ¹⁵⁹ HARVEY O.R., RHUE R.D. . « Kinetics and energetics of phosphate sorption in a multi- component Al(III)–Fe(III) hydr(oxide) sorbent system ». *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, 322, p.384–393.
- ¹⁶⁰ LUENGO C., BRIGANTE M., ANTELO J., AVENA M. . « Kinetics of phosphate adsorption on goethite : comparing batch adsorption and ATR-IR measurements ». *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 300, p. 511–518.
- ¹⁶¹ MCGECHAN M. B., LEWIS D. R. . « Sorption of Phosphorus by Soil, Part 1: Principles, Equations and Models ». *Biosystems Eng.*, 2002, 82 (1), p. 1–24.
- ¹⁶² HO Y.S., MCKAY G. . « Pseudo-second order model for sorption processes ». *Process Biochemistry*, juillet 1999, 34(5), p. 451-465.
- ¹⁶³ LAITI E., PERSSON P., OHMAN L.-O. . « Balance between surface complexation and surface phase transformation at the alumina/water interface ». *Langmuir*, 1998, 14, p. 825-831.
- ¹⁶⁴ CHOPPIN G.R. . « Solution chemistry of the actinides ». *Radiochimica acta*, 1983, 32, p. 43-53.
- ¹⁶⁵ KIM J.I. . « Chemical behaviour of transuranic elements in the natural environment », in The third international symposium on advanced nuclear energy research –global environment and nuclear energy-. 1991. Japan.
- ¹⁶⁶ SILVA R.J., NITSCH H. . « Actinide environmental chemistry ». *Radiochimica acta*, 1995, 70/71, p. 377-396.
- ¹⁶⁷ GECKEIS H., NGO MANH TH., BOUBY M., KIM J. I. . « Aquatic colloids relevant to radionuclide migration .characterization by size fractionation and ICP-mass spectrometric detection ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, 28 avril 2003, 217 (1-3), p. 101-108.
- ¹⁶⁸ FROIDEVAL A., DEL NERO M., BARILLON R., HOMMET J., MIGNOT G. . « pH dependence of uranyl retention in a quartz/solution system: an XPS study ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 266, p. 221–235.
- ¹⁶⁹ TORRERO ME, CASAS I., DE PABLO J., SANDINO MCA, AND GRAMBOW B. . « A comparison between unirradiated UO₂(s) and schoepite solubilities in 1 M NaCl medium ». *Radiochimica acta*, 1994, 66/67, p. 29-35.
- ¹⁷⁰ DENT A.J., RAMSAY J.D.F., SWANTON S.W. . « An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids ». *Journal of colloid and interface science*, 1992, 150(1), p. 45-60.
- ¹⁷¹ CHING-KUO DANIEL HSI, DONALD LANGMUIR. « Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, septembre 1985, 49(9), p. 1931-1941.
- ¹⁷² LAFLAMME BRIAN D, MURRAY JAMES W. . « Solid/solution interaction: The effect of carbonate alkalinity on adsorbed thorium ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, février 1987, 51(2), p. 243-250.
- ¹⁷³ WAITE T.D., DAVIS J.A., PAYNE T.E., WAYCHUNAS G.A., XU N. . « Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite ». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58(24), p. 5465-5478.
- ¹⁷⁴ DEL NERO M., BEN SAÏD K., MADE B., et al. . « Effects of pH and carbonate concentration in solution on the sorption of neptunium(V) by hydrargillite application of the non-electrostatic model ». PARIS : ENSMP, 1998. P. 133-141 (PARI (EMP 147.054 CCL.5737).
- ¹⁷⁵ RAHNEMAIE RASOUL, HIEMSTRA TJISSE, VAN RIEMSDIJK WILLEM H. . « Carbonate adsorption on goethite in competition with phosphate ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 15 novembre 2007, Volume 315, Issue 2, p. 415-425.
- ¹⁷⁶ OLSEN S.R., COLE C.V., WATANABE F., DEAN L.A. . «Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate ». *United States Department of Agriculture*, 1954, (circ.) 939, p. 1.
- ¹⁷⁷ BARROW N.J., SHAW T.C. . « Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate ». *Geoderma*, septembre 1976, Volume 16, Issue 2, p. 91-107.
- ¹⁷⁸ HABASHI F. . « Die vorgänge bei der gewinnung von uran aus phosphorsäure ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, avril 1960, volume 13, issue 1-2, p. 125-137.
- ¹⁷⁹ WIJNJA H., SCHULTHESS C.P. . « ATR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged c-Al₂O₃/water interface ». *Spectrochim. Acta*, 1999, Part A 55, p. 861–872.
- ¹⁸⁰ FROIDEVAL A., DEL NERO M., GAILLARD C., BARILLON R., ROSSINI I., HAZEMANN J.L. . « Uranyl sorption species at low coverage on Al-hydroxide: TRLFS and XAFS studies ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70, p. 5270-5284.
- ¹⁸¹ NGUYEN-TRUNG C., PALMER D. A., BEGUN G. M., PFEIFFERT C., MESMER R. E. . « Aqueous Uranyl Complexes 1. Raman Spectroscopic Study of the Hydrolysis of Uranyl(VI) in solutions of

Trifluoromethanesulfonic Acid and/or Tetramethylammonium Hydroxide at 25°C and 0.1 MPa ». *Journal of Solution Chemistry*, 2000, 29(2), p. 101-129.

¹⁸² CHISHOLM-BRAUSE CATHERINE, CONRADSON STEVEN D., BUSCHER C.T., GARY ELLER P., MORRIS DAVID E. . « Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on Montmorillonite ». *Geochimica et cosmochimica acta*, 17 septembre 1994, 58(17), p. 3625-3631.

¹⁸³ MOLL H., REICH T., SZABO Z. . « The hydrolysis of dioxouranium(VI) investigated using EXAFS and ¹⁷O-NMR ». *Radiochimica acta*, 2000, 88, p. 411-415.

¹⁸⁴ EVANS JR. H.T.. « Uranyl ion coordination ». *Science*, 1963, 141, p. 154-156.

¹⁸⁵ MEINRATH G., KATO Y., KIMURA T., YOSHIDA Z. . « Stokes relationship in absorption and fluorescence spectra of U(VI) species ». *Radiochimica acta*, 1998, 82, p. 115-120.

¹⁸⁶ TSUSHIMA SATORU, REICH TOBIAS. « A theoretical study of uranyl hydroxide monomeric and dimeric complexes ». *Chemical Physics Letters*, 19 octobre 2001, 347(1-3), p. 127-132.

¹⁸⁷ MAJUMDAR D., ROSZAK S., BALASUBRAMANIAN K., NITSCHKE H. . « Theoretical study of aqueous uranyl carbonate (UO₂CO₃) and its hydrated complexes UO₂CO₃.nH₂O (n = 1-3) ». *Chemical physics letters*, 22 avril 2003, 372, p. 232-241.

¹⁸⁸ GEIPEL G., BERNHARD G. . « Alkaline earth uranyl compounds - from solution to mineral phases ». Goldschmidt Conference Abstracts, 2006.

¹⁸⁹ REEDER, R.J., NUGENT M., TAIT C. D., MORRIS, D. E. . « Uranyl incorporation into calcite and aragonite . XAFS and luminescence studies ». *Environmental science and technology*, 2000, 34, p. 638-644.

¹⁹⁰ ALLEN, P.G., BUCHER J. J., CLARK D. L., EDELSTEIN N. M., EKBERG S. A., GOHDES J. W., HUDSON E. A., KALTSOYANNIS N., LUKENS W. W. . « Multinuclear NMR, Raman, EXAFS, and X-ray diffraction studies of uranyl carbonate complexes in near-neutral aqueous solutions. X-ray structure of [C(NH₂)₃]₆[(UO₂)₃(CO₃)₆].6.5H₂O ». *Inorganic chemistry*, septembre 1995, 34, p. 4797-4807.

¹⁹¹ ELZINGA E. J., TAIT C. D., REEDER R. J., RECTOR K. D., DONOHUE R. J., MORRIS D. E. . « Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite-water Interface ». *Geochimica et cosmochimica acta*, 2004, 68(11), p. 2437-2448.

¹⁹² GROSSMANN KAY, ARNOLD THURO, IKEDA-OHNO ATSUSHI, STEUDTNER ROBIN, GEIPEL GERHARD, BERNHARD GERT. « Fluorescence properties of a uranyl(V)-carbonate species [U(V)O₂(CO₃)₃]⁵⁻ at low temperature ». *Spectrochimica Acta*, 2009, Part A 72, p. 449-453.

¹⁹³ FUGER J. et al. . *The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds: actinide aqueous complex ions*. Vienna (Austria): IAEA, 1992.

¹⁹⁴ FUGER J. . « Thermodynamic properties of actinide aqueous species relevant to geochemical problems ». *Radiochimica acta*, 1992, 58/59, p. 81-91.

¹⁹⁵ CHOPPIN, G.R. and M.J. N. . « Hydrolysis of actinyl(VI) cations ». *Radiochimica acta*, 1991, 52/53, p. 25-28.

¹⁹⁶ BRUNO J., SANDINO M.C.A. . « The solubility of amorphous and crystalline schoepite in neutral to alkaline solutions ». *Materials research society symposia proceedings*, 1989, 127, p. 871-878.

¹⁹⁷ SILVA R.J. . « Mechanisms for the retardation of uranium(VI) migration ». *Materials research society symposia proceedings*, 1992, 257, p. 323-330.

¹⁹⁸ SILVA R.J., BIDOGLIO G., RAND M.H., ROBOUCH P.B., WANNER H., PUIGDOMENECH I. . *Chemical thermodynamics of americium*. Amsterdam : Elsevier, 1995.

¹⁹⁹ GUILLAUMONT R., FANGHÄNEL T., FUGER J., GRENTHE I., NECK V., PALMER D.A., RAND M.H. . *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. Vol. 5. Amsterdam : Elsevier Science Publishers, 2003.

²⁰⁰ VAZQUEZ GUSTAVO J., CLEVELAND J. DODGE, AROKIASAMY J. FRANCIS. « Interactions of uranium with polyphosphate ». *Chemosphere*, 2007, 70, p. 263-269.

²⁰¹ REICH T., MOLL H., ARNOLD T., DENECKE M. A., HENNIG C., GEIPEL G., BERNHARD G., NITSCHKE H., ALLEN P. G., BUCHER J. J., EDELSTEIN N. M., SHUH D. K. . « An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite ». *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, novembre 1998, 96(1-3), p. 237-243.

²⁰² SYLWESTER E. R., HUDSON E. A., ALLEN P. G. . « The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, Vol. 64, No. 14, p. 2431-2438.

²⁰³ REICH T., MOLL H., DENECKE M.A., GEIPEL G., BERNHARD G., NITSCHKE H., ALLEN P.G., BUCHER J.J., KALTSOYANNIS N., EDELSTEIN N.M., SHUH D.K. . « Characterization of Hydrated Uranyl Silicate by EXAFS ». *Radiochimica Acta*, 1996, 74, p. 219-223.

²⁰⁴ FROIDEVAL ANNICK. *Chimie de l'uranium VI à l'interface solution/minéral (quartz et γ-alumine) : expériences et caractérisations spectroscopiques*. Thèse. Université Louis Pasteur, Strasbourg, France. 2004.

- ²⁰⁵ CHISHOLM-BRAUSE CATHERINE J., BERG JOHN M., MATZNER ROBERT A., MORRIS DAVID E. . « Uranium(VI) Sorption Complexes on Montmorillonite as a Function of Solution Chemistry ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 1 janvier 2001, 233(1), p. 38-49.
- ²⁰⁶ KOWAL-FOUCHARD A., DROT R., SIMONI E., MARMIER N., FROMAGE F., EHRHARDT J.J. « Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite ». *New J. Chemistry*, 2004, 28, p. 864-869.
- ²⁰⁷ BAUMANN NILS, BRENDLER VINZENZ, ARNOLD THURO, GEIPEL GERHARD, BERNHARD GERT. « Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 15 octobre 2005, Volume 290, Issue 2, p. 318-324.
- ²⁰⁸ TSUSHIMA SATORU, UCHIDA YUKIHIRO, REICH TOBIAS. « A theoretical study on the structures of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$, and $\text{Ba}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$ ». *Chemical Physics Letters*, mai 2002, 357(1-2), p. 73-77.
- ²⁰⁹ CATALANO J. G., TRAINOR T. P., ENG P. J., WAYCHUNAS G. A., BROWN JR. G. E. . « CTR diffraction and grazing-incidence EXAFS study of U(VI) adsorption onto $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1102) surfaces ». *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2005, 69, p. 3555-3572.
- ²¹⁰ RUSSELL ANN D., HÖNISCH BÄRBEL, SPERO HOWARD J., LEA DAVID W. . « Effects of seawater carbonate next term ion concentration and temperature on shell U, Mg, and Sr in cultured planktonic foraminifera ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, novembre 2004, Volume 68, Issue 21, p. 4347-4361.
- ²¹¹ LANGMUIR D. . « Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits ». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, 42, p. 547-569.
- ²¹² AMES L., MCGARRAH J., WALKER B. . « Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite, and phlogopite ». *Clay and Clay Min*, 1983, 31, p. 343-351.
- ²¹³ TAMON H., MORI H., OHYAMA S., OKAZAKI M. . « Correlation of adsorption equilibrium of uranium by taking into account its chemical species in seawater ». *J. Chem. Eng. Japan*, 1990, 23, p. 433-438.
- ²¹⁴ BARNETT M. O., JARDINE P. M., BROOKS S. C., SELIM H. M. . « Adsorption and transport of uranium(VI) in subsurface media ». *Soil Sci. Soc. America J.*, 2000, 64, p. 908-917.
- ²¹⁵ GAVRILESCU MARIA, PAVEL LUCIAN VASILE, CRETESCU IGOR. « Characterization and remediation of soils contaminated with uranium ». *Journal of Hazardous Materials*, 30 avril 2009, Volume 163, Issues 2-3, p. 475-510.
- ²¹⁶ CHOPPIN G.R. . « Soluble rare earth and actinide species in seawater ». *Marine Chemistry*, 1989, 28 (1-3), p. 19-26.
- ²¹⁷ DJOGIC R., SIPOS L., BRANICA M. . « Characterization of uranium(VI) in seawater ». *Limnol. Oceanogr.*, 1986, 31 (5), p. 1122-1131.
- ²¹⁸ GRENTHE I., Chemical Thermodynamics of Uranium. Dans : H. Wanner and I. Forest, Editors, Chemical Thermodynamics of Uranium, Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Cooperation and Development, Amsterdam, New York: North-Holland, New York, NY (1992), p. 715.
- ²¹⁹ FÜREDI-MILHOFFER H., DESPOTOVIĆ Z., DEVIDÉ Z., WRISCHER M. . « Precipitation and hydrolysis of uranium(VI) in aqueous systems—VIII *1: A study of the precipitates formed in the systems uranyl next term nitrate-sodium previous term carbonate next term alkaline earth chlorides ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, juin 1972, Volume 34, Issue 6, p. 1961-1962.
- ²²⁰ WAZNE MAHMOUD, MENG XIAO GUANG, KORFIATIS GEORGE P., CHRISTODOULATOS CHRISTOS. « Carbonate effects on hexavalent uranium removal from water by nanocrystalline titanium dioxide ». *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136, p. 47-52.
- ²²¹ VILLALOBOS MARIO, TROTZ MAYA A., LECKIE JAMES O.. « Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 268, p. 273-287.
- ²²² LIU X. W., BYRNE R. H. . « Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution ». *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1997, 61, p. 1625-1633.
- ²²³ WAZNE M., KORFIATIS G.P., MENG X. « Carbonate effects on hexavalent uranium adsorption by iron oxyhydroxide ». *Environmental Science and Technology*, 2003, 37, p. 3619-3624.
- ²²⁴ PASILIS S.P., PEMBERTON J.E. . « Spectroscopic investigation of uranyl(VI) and citrate coadsorption to Al_2O_3 ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72, p. 277-287.
- ²²⁵ LEFEVRE G., NOINVILLE S., FEDEROFF M. « Study of uranyl adsorption onto hematite by *in situ* attenuated total reflection-infrared spectroscopy ». *Journal of Colloid Interface Sciences*, 2006, 296, p. 608-613.
- ²²⁶ FROST RAY L. . « An infrared and Raman spectroscopic study of the uranyl micas ». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, juin 2004, 60(7), p. 1469-1480.
- ²²⁷ HNATEJKO Z., LIS S., STRYŁA Z. . « Preparation and characterization of uranyl complexes with phosphonate ligands ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 9 juillet 2009, publié en ligne.

- ²²⁸ BAUMANN N., ARNOLD T., FOERSTENDORF H., READ D. . «Spectroscopic Verification of the Mineralogy of an Ultrathin Mineral Film on Depleted Uranium ». *Environmental Science & Technology*, 2008, 42, p. 8266-8269.
- ²²⁹ REDDEN G., BARGAR J., BENCHEIKH-LATMANI R. . « Citrate enhanced uranyl adsorption on goethite: an EXAFS analysis ». *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 244, p. 211-219.
- ²³⁰ Airliquide. Spécifications techniques. Données constructeur. Site internet : <http://www.airliquide.com/fr/specifications-des-produits-alphagaz.html>
- ²³¹ DESSET SABINE, SPALLA OLIVIER, CABANE BERNARD. « Redispersion of Alumina Particles in Water ». *Langmuir*, 2000, 16, p. 10495-10508.
- ²³² RUSSEL W.B., SAVILLE D.A., SCHOWALTER W.R. . *Colloidal Dispersions*. New York : Cambridge University Press, 1989.
- ²³³ VERWEY EJW, OVERBEEK JTHG. . *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Amsterdam : Elsevier , 1948.
- ²³⁴ WEITZ D. A., HUANG J. S., LIN M. Y., SUNG J. . « Limits of the Fractal Dimension for Irreversible Kinetic Aggregation of Gold Colloids ». *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 54, p. 1416-1419.
- ²³⁵ LIN M. Y., LINDSAY H. M., WEITZ D. A., BALL R. C., KLEIN R., MEAKIN P. . « Universality in colloid aggregation ». *Nature*, 1989, 339 (6223), p. 360-362.
- ²³⁶ THILL ANTOINE, SPALLA OLIVIER. « Aggregation due to capillary forces during drying of particle submonolayers ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 217, p. 143-151.
- ²³⁷ ZHOU JINGFANG, RALSTON JOHN, SEDEV ROSSEN, BEATTIE DAVID A. . « Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 15 mars 2009, 331 (2), p. 251-262.
- ²³⁸ THILL ANTOINE, SPALLA OLIVIER. « Capillary against Adhesion Forces during Drying of Particle Submonolayers on a Solid Substrate ». *Langmuir*, 2002, 18 (12), p. 4783-4789.
- ²³⁹ XINWEN ZHU, DONGLIANG JIANG, SHOUHONG TAN, ZHAOQUAN ZHANG. « Dispersion Properties of alumina powders in silica sol ». *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(16), p. 2879-2885.
- ²⁴⁰ YILMAZ HUSEYIN, SATO KIMIYASU, WATARI KOJI. « AFM interaction study of alumina particle and c-sapphire surfaces at high-ionic-strength electrolyte solutions ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 1 mars 2007, 307(1), p. 116-123.
- ²⁴¹ DAS MANASH RANJAN, SAHU OM PRAKASH, BORTHAKUR PRAKASH CHANDRA, MAHIUDDIN SEKH. « Kinetics and adsorption behaviour of salicylate on α -alumina in aqueous medium ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 20 avril 2004, 237(1-3), p. 23-31.
- ²⁴² DESSET SABINE, SPALLA O., LIXON P., CABANE B. . « Variation of the surface state of α -alumina through hydrothermal treatments ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, janvier 2002, 196, p. 1-10.
- ²⁴³ LOGAN BRUCE.E., KILPS JOHN R. . « Fractal dimensions of aggregates formed in different fluid mechanical environments ». *Water Research*, février 1995, 29 (2), p. 443-453.
- ²⁴⁴ KILPS JOHN R., LOGAN BRUCE E., ALLDREDGE ALICE L. . « Fractal dimensions of marine snow determined from image analysis of *in situ* photographs ». *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, aout 1994, 41(8), p. 1159-1196.
- ²⁴⁵ JIANG Q., LOGAN B.E. . « Fractal dimensions of aggregates from shear devices ». *J. AWWA*, 1996, 88(2), p. 100-113.
- ²⁴⁶ SIGG LAURA, STUMM WERNERT, BEHRA PHILIPPE. *Chimie des minéraux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Paris : Masson, 1992.
- ²⁴⁷ DESSET SABINE. *Redispersion de particules d'alumine dans l'eau : influence de l'état de surface. Redispersion of alumina particles in water : influence of the surface state*. Thèse. Université de Paris 06, Paris, France, 2006.
- ²⁴⁸ CHARMAS R., ZARZYCKI P., VILLIERAS F., THOMAS F., PRELOT B., PIASECKI W. . « Influence of electrolyte ion adsorption on the derivative of potentiometric titration curve of oxide suspension – theoretical analysis ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 6 septembre 2004, 244 (1-3), p. 9-17.
- ²⁴⁹ BELDING W.A., WARFIELD W.C.. « Controlling Properties of Catalyst Substrates Using Alumina ». *Proceedings of the Materials and Engineering Division of AIChE (American Institute of Chemical Engineers) Meeting*, 1 septembre 1982.
- ²⁵⁰ FARRANTO R.J., HECK R.M., SPERONELLO B.K. . « Environmental catalysts ». *Chem. Eng. News*, 7 septembre 1992, 70(36), p. 34-44.
- ²⁵¹ PARFITT G.D. *Croat. Chem. Acta*, 1980, 53, p. 333-339.

- ²⁵² P. SOMASUNDARAN. Dans : *Fine Particle Processing Vol. 2*. 3^{ème} édition. American Institute of Mining. New York : 1980.
- ²⁵³ HEALY T.W., YATES D.E., WHITE L.R., CHAN D. . « Nernstian and non-Nernstian potential differences at aqueous interfaces ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 11 juillet 1977, 80 (1), p. 57-66.
- ²⁵⁴ YATES DAVID E., LEVINE SAMUEL, HEALY THOMAS W. . « Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface ». *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1974, 70, p. 1807-1818.
- ²⁵⁵ JOHN WESTALL, HERBERT HOHL. « A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface ». *Advances in Colloid and Interface Science*, mars 1980, 12 (4), p. 265-294.
- ²⁵⁶ JOLIVET J-P, HENRY M., LIVAGE J. . *De la solution à l'oxyde Condensation des cations en solution aqueuse Chimie de surface des oxydes*. InterÉditions/ CNRS Éditions : Editions Savoirs Actuels, 1994.
- ²⁵⁷ MOULIN P., ROQUES H. . « Zeta potential measurement of calcium carbonate ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 261, p. 115-126.
- ²⁵⁸ PARKS G. . « The isoelectric point of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems ». *Chem. Rev.*, 1965, 65, p. 177-198.
- ²⁵⁹ KOSMULSKI MAREK. « pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275, p. 214-224.
- ²⁶⁰ EMERSON S.T. . *Limnol. Oceanograph.*, 1975, 20, p. 743.
- ²⁶¹ ADAMSON A.W., GAST A.P. . *Physical Chemistry of Surfaces*. New York : John Wiley and Sons, 1997.
- ²⁶² HIEMSTRA P., VAN RIEMSDIJK W. H., BOLT G.H. . « Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : a new approach I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, 133 (1), p. 91-104.
- ²⁶³ HIEMSTRA P., DE WIT J.C.M., VAN RIEMSDIJK W. H. . « Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : a new approach ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, 133, p. 105-117.
- ²⁶⁴ DECHER G., HONG J. D., SCHMITT J. . « Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces ». *Thin Solid Films*, 30 avril 1992, 210-211(2), p. 831-835.
- ²⁶⁵ DAVIS J.A., KENT D.B. . « Surface complexation modeling in aqueous geochemistry ». *Reviews in mineralogy*, 1990, 23, p. 177-260.
- ²⁶⁶ GOLDBERG S. . « Use of surface complexation models in soil chemical systems ». *Advances in agronomy*, 1992, 47, p. 233-329.
- ²⁶⁷ EVANKO CYNTHIA R., DELISIO ROBERT F., DZOMBAK DAVID A., NOVAK JOHN W. JR. . « Influence of aqueous solution chemistry on the surface charge, viscosity and stability of concentrated alumina dispersions in water ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2 juin 1997, 125 (2-3), p. 95-107.
- ²⁶⁸ BOWDEN J.W., NAGARAJAH S., BARROW N.J. . « Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surfaces ». *Australian journal of soil research*, 1980, 18, p. 49-60.
- ²⁶⁹ STUMM WERNERT, KUMMERT R., SIGG LAURA . « A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces ». *Croatia chemica acta*, 1980, 53, p. 291-312.
- ²⁷⁰ SCHINDLER P.W., STUMM WERNERT . *The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals, in aquatic surface chemistry*. New-York : J.W.a. Sons, 1987.
- ²⁷¹ HAYES KIM F., REDDEN GEORGE, ELA WENDELL, LECKIE JAMES O. . « Surface complexation models . an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data ». *Journal of colloid and interface science*, 1991, 142, p. 448-469.
- ²⁷² VENEMA PETER, HIEMSTRA TJISSE, VAN RIEMSDIJK WILLEM H. . « Comparison of Different Site Binding Models for Cation Sorption: Description of pH Dependency, Salt Dependency, and Cation-Proton Exchange ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 15 juillet 1996, 181 (1), p. 45-59.
- ²⁷³ J.A. DAVIS, JAMES R.O., LECKIE J.O. . « Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes ». *Journal of colloid and interface science*, 1978, 63, p. 480-499.
- ²⁷⁴ DEBYE P., HÜCKEL E. . « The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena ». *Physikalische Zeitschrift*, 1923, 24, p. 185-206.
- ²⁷⁵ LEVINE S. . « Problems of stability in hydrophobic colloidal solutions I. On the interaction of two colloidal metallic particles. General discussion and applications ». *Proc Roy Soc London*, 1939, A 170, p. 145-165.
- ²⁷⁶ LEVINE S., DUBE G. P. . « Interaction between two hydrophobic colloidal particles, using the approximate Debye-Huckel theory. I. General properties ». *Trans Faraday Soc*, 1940, 35, p. 1125-1141.

- ²⁷⁷ DERJAGUIN B., LANDAU L. . « Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes ». *Acta Physico chemica URSS*, 1941, 14, p. 633.
- ²⁷⁸ METCALF R. L. . Dans : SUFFET I. H. *Fate of pollutants in the Air and Water Environments*, Vol. 2. New York : Wiley-Interscience, 1977.
- ²⁷⁹ BHATTACHARJEE SUBIR, CHEN JEFFREY Y., ELIMELECH MENACHEM. « DLVO interaction energy between spheroidal particles and a flat surface ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 165, p. 143-156.
- ²⁸⁰ CHURAEV N.V. . « The DLVO theory in Russian colloid science ». *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 83, p. 19-32.
- ²⁸¹ ADAMCZYK ZBIGNIEW, WEROFISKI PAWEL. « Application of the DLVO theory for particle deposition problems ». *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 83, p. 137-226.
- ²⁸² DUKHIN A.S., DUKHIN S.S., GOETZ P.J. . « Gravity as a factor of aggregative stability and coagulation ». *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 134-135, p. 35-71.
- ²⁸³ ISE NORIO, SOGAMI IKUO S. . *Structure Formation in Solution: Ionic Polymers and Colloidal Particles*. New York: Springer, 2005.
- ²⁸⁴ MAGAN RAHUL V., SURESHKUMAR RADHAKRISHNA. « Multiscale linking simulation of irreversible colloidal deposition in the presence of DLVO interactions ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297, p. 389-406.
- ²⁸⁵ LLDERIEM. *Theory of Colloid Stability*. Free University of Brussels - Faculty of Science - Department of Chemistry, 2002, <http://wefcol.vub.ac.be/wefcol/lectures/hanoi/h1.pdf> .
- ²⁸⁶ MALVERN. *Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (théorie de DLVO)*. 2009. Site internet : http://www.malvernstruments.fr/LabFre/industry/colloids/dlvo_theory.htm .
- ²⁸⁷ ELIMELECH M., GREGORY J., JIA X., WILLIAMS R.A. . *Particle Deposition and Aggregation : Measurement, Modeling, and Simulation*. Oxford : Butterworth, 1995.
- ²⁸⁸ DAHIREL VINCENT, JARDAT MARIE. « Effective interactions between charged nanoparticles in water : What is left from the DLVO theory? ». *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, disponible en ligne le 22 mai 2009, In Press. .
- ²⁸⁹ SAFFMAN P.G. . « The lift on a small sphere in a low shear flow ». *J. Fluid. Mech.*, 1965, 22, p. 385-400.
- ²⁹⁰ HAPPEL J. . « Viscous flow in multiparticle systems: slow motion of fluids relative to beds of spherical particles ». *AIChE J.*, 1958, 4, p. 197-201.
- ²⁹¹ GOREN S.L. . « The hydrodynamic force resisting the approach of a sphere to a plane permeable wall ». *J. Colloid Interf. Sci.*, 1973, 69, p. 78.
- ²⁹² VAN OSS C.J. . « Acid-base interfacial interactions in aqueous media ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 15 octobre 1993, 78, p. 1-49.
- ²⁹³ DE GENNES P.G. . « Polymers at an interface. A simplified view ». *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1987, 27, p. 189-209.
- ²⁹⁴ GRASSO D., SUBRAMANIAM K., BUTKUS M., STREVETT K., BERGENDAHL J. . « A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems ». *Rev. Environ. Sci. Biotech.*, 2002, 1, p. 17-38.
- ²⁹⁵ HERMANSSON MALTE. « The DLVO theory in microbial adhesion ». *Colloids Surf. B Biointerfaces*, aout 1999, 14 (1-4), p. 105-119.
- ²⁹⁶ BOS R., VAN DER MEI H. C., BUSSCHER H. J. . « Physico-chemistry of initial microbial adhesive interactions---its mechanisms and methods for study ». *FEMS Microbiol. Rev.*, 1999, 23, p. 179-229.
- ²⁹⁷ BRANT J.A., CHILDRESS A.E. . « Assessing Short Range Membrane-Colloid Interactions Using Surface Energetics ». *Journal of Membrane Science*, juin 2002, 203 (1-2), p. 257-273.
- ²⁹⁸ WU W., GIESE R.F., VAN OSS C.J. . « Stability versus flocculation of particle suspensions in water-correlation with the extended DLVO approach for aqueous systems, compared with classical DLVO theory ». *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, 14, p. 47-55.
- ²⁹⁹ CHEN J.Y., KO C.H., BHATTACHARJEE S., ELIMELECH M. . « Role of spatial distribution of porous medium chemical heterogeneity in colloid transport ». *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2001, 191, p. 3-15.
- ³⁰⁰ BRANT J.A., CHILDRESS A.E. . « Membrane-Colloid Interactions: Comparison of Extended DLVO Predictions with AFM Force Measurements ». *Environmental Engineering Science*, décembre 2002, 19 (6), p. 413-427.
- ³⁰¹ BOSTRÖM M., DENIZ V., FRANKS G.V., NINHAM B.W. . « Extended DLVO theory: Electrostatic and non-electrostatic forces in oxide suspensions ». *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 123-126, p. 5-15.
- ³⁰² HOEK ERIC M.V., BHATTACHARJEE S., ELIMELECH M. . « Effect of membrane surface roughness on colloid-membrane DLVO Interactions ». *Langmuir*, 2003, 19, p. 4836-4847.

³⁰³ FAIR G.M., GEMMEL R.S. *J. Colloid Sci.*, 1964, 19, p. 360-372.

³⁰⁴ DUKHIN A.S. *Colloid J.* . Oxford : Plenum ,1988. Traduit de *Koloidnyi Zhurnal*, 1988, 50(3), p. 441-448.

³⁰⁵ WIESNER MARK R. « Kinetics of aggregate formation in rapid mix ». *Water Research*, mars 1992, 26(3), p. 379-387.

³⁰⁶ GARDNER K.H dans : HSU J.P. *Interfacial Forces and Fields : Theory and Applications, Surfactant Science Series*. New York : Marcel Dekker Inc., 1999.

³⁰⁷ BRULAND KENNETH W. . « Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific ». *Earth and Planetary Science Letters*, 2 avril 1980, 47 (2), p. 176-198.

³⁰⁸ MALVERN. *La stabilité colloïdale*. 2009. Site internet : http://www.malverninstruments.fr/Labfre/industry/colloids/colloids_stability.htm