



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. : Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole doctorale SESAMES
D.F.D. : Chimie et physico-chimie moléculaires

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

En Chimie et Physico-chimie Moléculaires

par Marie-Camille JODIN

De la prise en compte des hétérogénéités morphologiques et structurales vers l'interprétation de la réactivité globale d'un hydroxyde d'aluminium

Membres du jury :

Rapporteurs :

M. Jean-Pierre JOLIVET, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

M. Philippe COLOMBAN, Directeur de Recherches CNRS, Thiais.

Examineurs :

M. Michel FRANÇOIS, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy.

M. Bernard HUMBERT, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy.

M. Fabien GABORIAUD, Chargé de Recherches CNRS, Nancy.

**Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement
405 rue de Vandoeuvre 54600 Villers-les-Nancy**



FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. : Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole doctorale SESAMES
D.F.D. : Chimie et physico-chimie moléculaires

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

En Chimie et Physico-chimie Moléculaires

par Marie-Camille JODIN

De la prise en compte des hétérogénéités morphologiques et structurales vers l'interprétation de la réactivité globale d'un hydroxyde d'aluminium

Membres du jury :

Rapporteurs :

M. Jean-Pierre JOLIVET, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

M. Philippe COLOMBAN, Directeur de Recherches CNRS, Thiais.

Examineurs :

M. Michel FRANÇOIS, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy.

M. Bernard HUMBERT, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy.

M. Fabien GABORIAUD, Chargé de Recherches CNRS, Nancy.

**Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement
405 rue de Vandoeuvre 54600 Villers-les-Nancy**

Remerciements

Sommaire

Chapitre I

Les interfaces oxyde – solution aqueuse

I. Intérêt de l'étude des interfaces oxyde – milieu aqueux	19
II. Définition de l'interface oxyde – solution aqueuse. Problématique.	19
III. La charge de surface des oxydes en milieu aqueux	21
<i>III.1. Origines des charges de surface</i>	<i>21</i>
<i>III.2. Détermination expérimentale de la charge de surface</i>	<i>24</i>
<i>III.3. Modélisation de la charge de surface</i>	<i>26</i>
<i>III.4. Prise en compte des hétérogénéités</i>	<i>27</i>
III.4.1. Hétérogénéités structurales à l'échelle moléculaire : sites de surface.....	27
III.4.2. Hétérogénéités chimiques	28
III.4.3. Hétérogénéités morphologiques.....	29
IV. La gibbsite $\gamma\text{-Al(OH)}_3$	29
<i>IV.1. Structure cristallographique</i>	<i>30</i>
<i>IV.2. Hétérogénéités structurales, chimiques et morphologiques.....</i>	<i>31</i>
V. Conclusion	32

Chapitre II

Maîtriser, visualiser et quantifier les hétérogénéités morphologiques.

I. Synthèse de la gibbsite	37
II. Contrôles chimique et morphologique macroscopiques	39
<i>II.1. Structure et composition chimique des échantillons</i>	<i>39</i>
<i>II.2. Analyse morphologique macroscopique</i>	<i>41</i>
<i>II.3. Influence des conditions de synthèse.....</i>	<i>44</i>
III. Hétérogénéités morphologiques microscopiques	45

<i>III.2. Mesure individuelle des paramètres géométriques</i>	48
III.2.1. Forme des particules.....	48
III.2.2. Dimension des particules	52
<i>III.3. Calcul des aires spécifiques</i>	54
III.3.1 Calcul à partir des moyennes des dimensions (procédure a1).....	54
III.3.2. Prise en compte de l'hétérogénéité en taille (procédure a2)	56
III.3.3. Prise en compte des hétérogénéités morphologiques (procédure a3).....	57
III.3.4. Prise en compte de la microtopographie (procédure b).....	59
III.3.5. Description de l'hétérogénéité morphologique de l'échantillon.	60
IV. Conclusion	64

Chapitre III

Identification spectrale de groupements caractéristiques de faces cristallines par spectrométrie de vibration. Hétérogénéité structurale des sites de surface.

I. Caractérisation des sites de surface par spectrométrie infrarouge	69
<i>I.1. Signature spectrale des sites de surface des faces latérales ex situ</i>	69
<i>I.2. Déformations Al-O-H des sites de surface</i>	75
I.2.1. Adsorption d'acide linoléique	75
I.2.2. Gibbsite en suspension dans l'eau	77
<i>I.3. Application : comportement des sites de surface en fonction du pH</i>	81
II. Interprétation approfondie des spectres de vibration. Conséquences structurales.	87
<i>II.1. Symétrie et modes de vibrations des OH</i>	87
<i>II.2. Spectres de vibration d'élongation des OH de volume de la gibbsite</i>	90
<i>II.3. Position des atomes d'hydrogène dans la maille</i>	94
II.3.1. Orientation des liaisons O-H	94
II.3.2. Longueurs des liaisons OH.....	98
II.3.2.1. Attribution du spectre infrarouge - région des vibrations d'élongation O-H.....	98
II.3.2.2. Estimation des longueurs des liaisons O-H.....	101
<i>II.4. Approche prospective : simulation des spectres infrarouge et Raman</i>	102
II.4.1. Principe de la simulation des spectres infrarouge et Raman.....	102
II.4.2. Spectre infrarouge	104
II.4.3. Spectre Raman.....	106
II.4.4. Les groupements OH dans la maille de gibbsite.....	107

III. Conclusion	108
------------------------------	------------

Chapitre IV

Réactivité des sites de surface.

I. Réactivité chimique de surface vis-à-vis de H^+ et OH^- : titrages potentiométriques.....	113
<i>I.1. Influence du conditionnement du solide</i>	<i>114</i>
<i>I.2. Allure générale des courbes de titrage.....</i>	<i>116</i>
I.2.1. Influences du pH initial des suspensions sur les courbes de titrage.....	116
I.2.2. Origine des hystérèses	120
I.2.3. Conditions d'équilibre : cinétique	122
<i>I.3. Charge de surface</i>	<i>124</i>
I.3.1. Estimation du point de charge nulle	126
I.3.2. Influence de l'aire spécifique	130
<i>I.4. Conclusion.....</i>	<i>132</i>
II. Adsorption du sulfate.....	133
<i>II.1. Suivi in situ par spectrométrie infrarouge</i>	<i>134</i>
II.1.1. Mesure de la quantité de sulfate en solution.....	134
II.1.2. Consommation de protons au cours de l'adsorption	136
II.1.3. Analyse des spectres infrarouge des suspensions de gibbsite.....	136
<i>II.2. Suivi in situ par spectrométrie Raman</i>	<i>140</i>
II.2.1. Obtention des spectres des suspensions	140
II.2.2. Adsorption du sulfate	142
<i>II.4. Conclusion</i>	<i>144</i>
III. Conclusion	145
 Conclusion générale	 148
 Références bibliographiques.....	 153

Annexes

Annexe A : Synthèse de gibbsite par vieillissement d'une solution sursaturée	165
Annexe B : Caractérisations chimique et morphologique.....	167
<i>B.1. Spectrométrie Raman</i>	<i>167</i>
<i>B.2. Isothermes d'adsorption au Kr à 77K.....</i>	<i>167</i>
<i>B.3. Microscopie Electronique à Balayage.....</i>	<i>168</i>
<i>B.4. Microscopie à Force Atomique</i>	<i>168</i>
Annexe C : Analyse spectroscopique	171
<i>C.1. Conditions d'acquisition des spectres Raman orientés</i>	<i>171</i>
<i>C.2. Calcul des variations de polarisabilités parallèle et perpendiculaire.....</i>	<i>171</i>
<i>C.3. Résultats des calculs de polarisabilités parallèle et perpendiculaire</i>	<i>174</i>
<i>C.4. Résultats de simulation des spectres infrarouge et Raman</i>	<i>174</i>
Annexe D : Titrages potentiométriques	177
<i>D.1. Montage classique.....</i>	<i>177</i>
<i>D.2. Suivi in situ par spectrométrie infrarouge</i>	<i>178</i>
Annexe E : Adsorption du sulfate	181
<i>E.1. Suivi in situ par spectrométrie infrarouge.....</i>	<i>181</i>
<i>E.2. Suivi in situ par spectrométrie Raman.....</i>	<i>181</i>
Annexe F : Conditionnement des suspensions de gibbsite : lavages en milieu acidifié et dialyse .	183
<i>F.1. Matériel et méthodes</i>	<i>183</i>
F.1.1 Validation du procédé d'élimination de la solution sursaturée.....	183
F.1.2. Lavages en milieu acidifié et dialyse	183
F.1.3. Contrôle du solide au cours du procédé de lavage	184
<i>F.2. Elimination de la solution sursaturée.....</i>	<i>185</i>
<i>F.3. Procédure permettant le contrôle de l'état initial de surface</i>	<i>186</i>
F.3.1. Lavages en milieu acidifié	186
F.3.2. Dialyse	189
<i>F.4. Conclusion.....</i>	<i>191</i>

Avant-propos

Les milieux naturels sont le lieu d'interactions entre les particules minérales constituant les sols, la matière organique, les eaux naturelles et le vivant. L'impact de ces minéraux sur les mécanismes réactionnels peut conduire au changement de la distribution des éléments dans la phase aqueuse, de l'état d'agrégation et du transport de particules, de phénomènes de précipitation, de réactions catalysées en surface, de la biodisponibilité des métaux... La majorité de ces processus physico-chimiques se déroule aux interfaces oxyde – solution aqueuse. De façon à mieux comprendre les mécanismes réactionnels prépondérants dans les milieux naturels, il est nécessaire de définir la réactivité à différentes échelles de ces particules d'oxyde sur des systèmes simplifiés.

L'espace dans lequel prennent place les interactions entre les particules d'oxyde ou d'hydroxyde et la solution définit une interface. Depuis une trentaine d'année, de nombreux travaux expérimentaux se sont attachés à la représentation et à la modélisation de l'interface oxyde minéral – solution aqueuse. Les modèles les plus récents, dont le modèle MUSIC développé par Hiemstra *et al.*, permettent de tenir compte des spécificités structurales des sites de surface des faces cristallines des particules, c'est-à-dire de la densité des différents groupements de surface ainsi que de leurs structures chimiques respectives (coordination, degré de protonation...) (Hiemstra *et al.*, 1989 ; Hiemstra *et al.*, 1996).

Une des principales difficultés qui apparaît lors de l'utilisation de ces modèles réside dans la prise en compte de données moléculaires pour l'interprétation de données ou de mesures globales, en particulier dans le cas de système présentant des hétérogénéités morphologiques, chimiques ou structurales. Par exemple, comment interpréter la réactivité d'un échantillon présentant une dispersion en taille de particules ? Quel impact cette dispersion a-t-elle sur des mesures macroscopiques moyennes d'aires spécifiques ? Quelle est la relation entre la spéciation des sites de surface spécifiques à une face cristalline et la charge globale de la particule (mesurée indirectement par titrages potentiométriques) ?

Afin d'apporter des éléments de réponse à ce type de questions, nous avons choisi d'étudier les propriétés de surface d'un système simple, la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Celle-ci est constituée de feuillets d'octaèdres d'atomes d'oxygène, empilés selon l'axe c du cristal. Les atomes d'aluminium occupent les 2/3 des sites octaédriques et les groupements hydroxyles sont orientés soit dans le plan des feuillets, soit hors du plan des feuillets. D'un point de vue morphologique, la gibbsite présente l'avantage de n'exposer que deux types de faces cristallines, basales hexagonales et latérales, composées *a priori* de seulement deux types de sites de surface différents : des sites hydroxyles bi-coordinés aux atomes d'aluminium et des sites mono-coordinés, ces derniers étant présents uniquement sur les faces latérales.

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser la morphologie des échantillons de gibbsite que nous synthétisons au laboratoire. Cette caractérisation approfondie, réalisée grâce à un couplage des techniques de Microscopie Electronique à Balayage et Microscopie à Force Atomique, a pour objectif une description morphologique statistique et individuelle, c'est-à-dire d'apporter une connaissance de l'échantillon dans sa globalité, tout en considérant les spécificités des particules pour pouvoir rendre compte des hétérogénéités morphologiques de nos échantillons.

Dans un deuxième temps, une analyse des spectres de vibration et une simulation de ces spectres sur la base d'un modèle d'interaction dipôle-dipôle sont réalisées dans le but d'affiner la connaissance de la structure des groupements OH de la gibbsite. Des spectres *in situ* de suspensions de gibbsite sont également enregistrés pour obtenir des informations structurales spécifiques aux groupements hydroxyles de surface.

Enfin, ces informations concernant les hétérogénéités morphologiques et structurales microscopiques sont prises en compte dans l'interprétation de la réactivité globale de particules de gibbsite en suspension. Cette analyse est réalisée pour des titrages potentiométriques en vue de la détermination de la charge de surface ainsi que, dans une approche prospective, pour une interprétation simultanée des modifications des espèces en solution et en surface à partir d'une isotherme d'adsorption du sulfate obtenue *in situ* par spectrométrie infrarouge et Raman.

Chapitre I

Les interfaces oxyde - solution aqueuse

I. Intérêt de l'étude des interfaces oxyde – milieu aqueux.....	19
II. Définition de l'interface oxyde – solution aqueuse. Problématique.....	19
III. La charge de surface des oxydes en milieu aqueux	21
<i>III.1. Origines des charges de surface</i>	<i>21</i>
<i>III.2. Détermination expérimentale de la charge de surface</i>	<i>24</i>
<i>III.3. Modélisation de la charge de surface</i>	<i>26</i>
<i>III.4. Prise en compte des hétérogénéités</i>	<i>27</i>
III.4.1. Hétérogénéités structurales à l'échelle moléculaire : sites de surface	27
III.4.2. Hétérogénéités chimiques	28
III.4.3. Hétérogénéités morphologiques	29
IV. La gibbsite γ-Al(OH)₃.....	29
<i>IV.1. Structure cristallographique</i>	<i>30</i>
<i>IV.2. Hétérogénéités structurales, chimiques et morphologiques.....</i>	<i>31</i>
V. Conclusion	32

J. Intérêt de l'étude des interfaces oxyde - milieu aqueux

Les milieux naturels sont le lieu d'interactions entre les particules minérales constituant les sols, la matière organique, les eaux naturelles et le vivant. Les oxydes, très abondants naturellement dans les sols, interviennent à différents niveaux, comme par exemple dans des processus de dissolution, de sorption et de complexation d'espèces dissoutes ou d'interaction avec des micro-organismes. Leur impact sur l'environnement n'est donc pas négligeable : ils sont à l'origine de la distribution des éléments dans la phase aqueuse, de l'aggrégation et du transport de particules, de phénomènes de précipitation, de réactions catalysées en surface, de la biodisponibilité des métaux...

De très nombreux travaux ont été publiés sur ces sujets. On citera par exemple, parmi les publications les plus récentes, les études concernant l'adsorption du glyphosate (herbicide) sur des oxydes (Dubbin *et al.*, 2000 ; Gimsing *et al.*, 2004), l'adsorption de métaux et de leurs ions sur la gibbsite (Gustafsson, 2002 ; Ladeira *et al.*, 2001 ; Wieber, 2002 ; Yamaguchi *et al.*, 2002), la libération de métaux par dissolution des oxydes en présence de bactéries (Lee et Fein, 2000), l'adsorption d'un colorant (pyrochatechol violet) sur un oxyhydroxyde d'aluminium en compétition avec une méthode de dosage de l'aluminium en solution (Frederickson *et al.*, 2002 ; Simpson *et al.*, 2000)... Ainsi, l'étude des interactions des oxydes avec les milieux naturels concerne des domaines très variés comme la géochimie, les sciences des matériaux, la chimie analytique, le traitement des eaux ou les sciences de l'environnement.

Les interactions entre le solide et le milieu aqueux auront pour place la zone située à l'interface entre ces deux milieux. Les phénomènes qui s'y déroulent sont propres à ce système et ne peuvent généralement pas être décrits par les outils classiques de la physico-chimie des solides ou des solutions, mais nécessitent le développement de techniques et de modèles plus appropriés.

JJ. Définition de l'interface oxyde - solution aqueuse. Problématique.

L'interface oxyde-solution aqueuse peut être définie comme une zone de transition entre le solide et la solution, où les paramètres physico-chimiques évoluent très rapidement en fonction de la distance à la surface. Les limites de cette zone sont mal définies. Elles peuvent varier rapidement, soit par l'évolution propre du système, lors de l'échange de matière par exemple, soit par des modifications physico-chimiques externes, telles que la modification de la composition chimique de la solution ou des conditions thermodynamiques du milieu.

Les caractéristiques physico-chimiques de cette zone ne sont ni celles du solide massif, ni celle de la solution. Or la plupart des outils théoriques et expérimentaux d'analyse physico-chimique sont adaptés à l'un ou l'autre de ces milieux, mais plus rarement à l'interface. Pour faire face à cette difficulté, les études de l'interface oxyde-solution, menées depuis environ 30 ans, ont permis le développement de nouveaux moyens d'analyse.

Parmi les premiers travaux sur l'interface oxydes-milieu aqueux, on citera ceux réalisés par Stumm et par Parks et De Bruyn qui ont permis de mettre en évidence les phénomènes liés à l'existence d'une charge en surface de ces oxydes (Parks et De Bruyn, 1962 ; Stumm *et al.*, 1970). Depuis, de très nombreux modèles ont tenté de décrire l'interface d'un point de vue électrostatique et électrocinétique, notamment pour aider à l'interprétation des courbes de charge réalisées pour déterminer les propriétés acido-basiques des sites de surface. Ces modèles semi-empiriques consistent généralement à représenter un comportement global mesuré à l'échelle macroscopique (le pH d'une suspension ou la mobilité de particules par exemple) à l'aide de constantes thermodynamiques prenant en compte les réactions acido-basiques au niveau des sites de surface des particules colloïdales. Cette description des interfaces conduit à différentes hypothèses quant à la spéciation de ces sites mais aussi à l'utilisation de paramètres ajustables permettant la description des propriétés macroscopiques des suspensions colloïdales. La compréhension de processus liés à la présence de charges à l'interface oxyde-milieu aqueux nécessite encore à l'heure actuelle de pouvoir répondre à un certain nombre de questions :

- Quelle relation peut-on établir entre la morphologie d'une particule et sa structure moléculaire de surface ? Comment décrire cette relation : de quels outils expérimentaux et théoriques dispose-t-on ? Quelles sont leurs limites ?
- Comment évaluer l'influence des hétérogénéités locales de sites de surface, de composition chimique et de morphologie sur la réactivité chimique à l'interface du point de vue macroscopique ?
- Le comportement global à l'interface peut-il être exprimé en terme d'une superposition de comportements microscopiques individuels des sites de surface ? Comment rendre compte en particulier des interactions entre sites voisins ?
- La connaissance actuelle de l'interface s'appuyant principalement sur l'étude de solides modèles, est-elle généralisable à tout type de particules ?

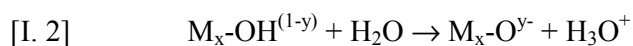
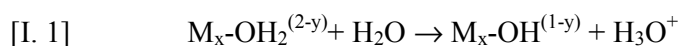
III. La charge de surface des oxydes en milieu aqueux

La plupart des travaux fondamentaux concernant la charge de surface des oxydes a porté sur quelques oxydes métalliques de référence. Les principaux sont les oxydes de silicium SiO₂ (silice, quartz), les oxydes de titane TiO₂ (anatase, rutile), les oxydes et hydroxydes de fer (hématite, magnétite, goethite) et les oxydes et hydroxydes d'aluminium (alumine, gibbsite) (Dzombak et Morel, 1990). Ces minéraux présentent en effet de nombreux avantages pour l'étude de l'interface parmi lesquels la représentativité des milieux naturels, la connaissance de la structure cristallographique massique et la stabilité en solution aqueuse.

La charge de surface dépend à la fois des propriétés intrinsèques du solide et de la solution. L'utilisation de modèles permettant la description de cette charge nécessitera alors - entre autres - une parfaite connaissance de la densité de sites en surface c'est-à-dire, à l'échelle moléculaire, de la densité de sites susceptibles d'intervenir dans les diverses réactions qui se déroulent à l'interface solide/solution. Malheureusement, l'obtention de cette information reste très délicate si l'on veut tenir compte des hétérogénéités structurales, chimiques et morphologiques des échantillons considérés.

III.1. Origines des charges de surface

La surface des oxydes est constituée d'atomes métalliques et d'oxygène, sites notés M-O qui possèdent des propriétés d'échanges protoniques en présence d'eau :



La charge portée par le groupement de surface dépend donc de l'état d'hydratation du solide. Elle dépend également de la nature du métal et de la coordination de l'atome d'oxygène : selon les faces cristallines, celui-ci peut-être mono-, bi- ou tri-coordiné et donc exprimer une charge différente. Enfin, le site M-O est sensible à l'environnement chimique (force ionique, espèces présentes en solution) et aux interactions avec ses plus proches voisins (répulsions électrostatiques, liaisons hydrogène). Tous ces paramètres conditionnent la force de la liaison O-H, c'est-à-dire le caractère acide ou basique des sites de surface de l'oxyde.

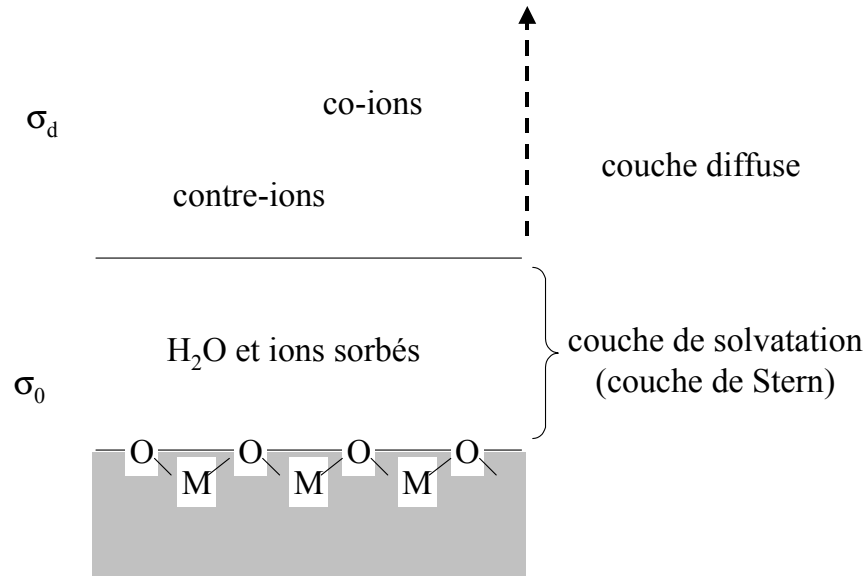


Figure I. 1 : schématisation de l'interface oxyde-solution aqueuse. M : atome de métal ; O : oxygène ; σ_0 : densité de charge de surface ; σ_d : densité de charge de la couche diffuse.

Une représentation schématique de l'interface oxyde métallique – solution aqueuse est donnée sur la Figure I. 1, selon la description classique de la double couche électrique. La charge σ_0 développée en surface de l'oxyde reflète les propriétés physico-chimiques intrinsèques de la surface du solide : sa structure, son état d'hydratation, la présence ou non d'espèces sorbées dans la couche de solvation... Cette charge est compensée en solution, afin d'assurer l'électroneutralité du système, par une charge σ_d provenant des contre-ions et des co-ions dans la couche diffuse. On aura donc toujours :

$$[I. 3] \quad \sigma_0 + \sigma_d = 0$$

Les charges à l'interface peuvent être classées en trois catégories (Sposito, 1998) :

- les charges structurales (σ_s) propres aux sites de surface
- les charges (σ_H) dues aux protons/hydroxydes sorbés
- les charges portées par les ions (Δq), exceptés H^+ et OH^- , qu'ils soient situés dans la couche diffuse ou dans la couche de solvation.

On peut alors également écrire :

$$[I. 4] \quad \sigma_s + \sigma_H + \Delta q = 0$$

En s'appuyant sur ces classifications, l'interface oxyde-milieu aqueux d'un système donné peut être décrite par des points de charges nulles qui correspondent aux valeurs de pH pour lesquelles l'une ou l'autre des catégories de charge est nulle. On notera cependant qu'il existe dans la littérature une certaine incohérence quant à la signification des termes définissant les points de charge nulle. Ceci est lié à la difficulté à définir la position exacte des limites entre les différentes zones constituant l'interface (surface du solide, couche de solvation et couche diffuse) et donc à l'identification et à la reconnaissance des différentes catégories de charge. La signification des termes utilisés dans cette étude correspondent aux définitions précisées ci-dessous :

Lorsque les charges liées à la présence de protons et d'hydroxydes adsorbés se compensent parfaitement, on parlera, en anglais, de "point of zero net proton surface charge" (pznpc). C'est-à-dire qu'à ce pH :

$$\sigma_H = 0 \text{ et donc d'après l'équation [I. 4] } \sigma_s = -\Delta q.$$

Ce point permet ainsi de déterminer la charge générée par les sites de surface de l'oxyde et contient des informations sur les caractéristiques physico-chimiques de la surface de la particule. Il est le plus souvent déterminé à partir de courbes de charges obtenues par titrages potentiométriques, le pznpc se situant théoriquement à l'intersection des courbes obtenues pour différentes forces ioniques (variations de Δq en fonction du pH).

Le point de charge nulle, en anglais "point of zero charge" (pzc), est le pH pour lequel la charge totale de la particule (comprenant la surface de l'oxyde et la couche de solvation) est nulle :

$$\sigma_0 = 0 \text{ donc d'après l'équation [I. 3] } \sigma_d = 0.$$

Le pzc peut être représentatif d'une absence totale de charge ou d'une parfaite compensation des charges positives et négatives dans la double couche.

Enfin, le pzc est encore appelé point isoélectrique (en anglais "isoelectric point", iep) lorsqu'il est déterminé par une mesure électrocinétique. Il correspond à l'annulation des charges au plan de cisaillement de la particule, c'est-à-dire au pH pour lequel les particules sont immobiles dans un champ électrique.

En l'absence d'adsorption spécifique de cations ou d'anions, pznpc et iep sont identiques au point de charge nulle (pzc).

III.2. Détermination expérimentale de la charge de surface

La méthode la plus courante pour déterminer la charge de surface d'un oxyde ou hydroxyde est celle des titrages acido-basiques. Ils consistent à mesurer la consommation de protons d'une suspension ; la comparaison de la consommation par la solution seule permet de déterminer la quantité de protons consommés par la surface des particules et ainsi de déterminer la charge de surface. Le point d'intersection de courbes obtenues pour plusieurs forces ioniques permet de définir le point de charge nulle de l'oxyde ou hydroxyde (pznpc, ou pzc en l'absence d'adsorption spécifique d'anions ou de cations).

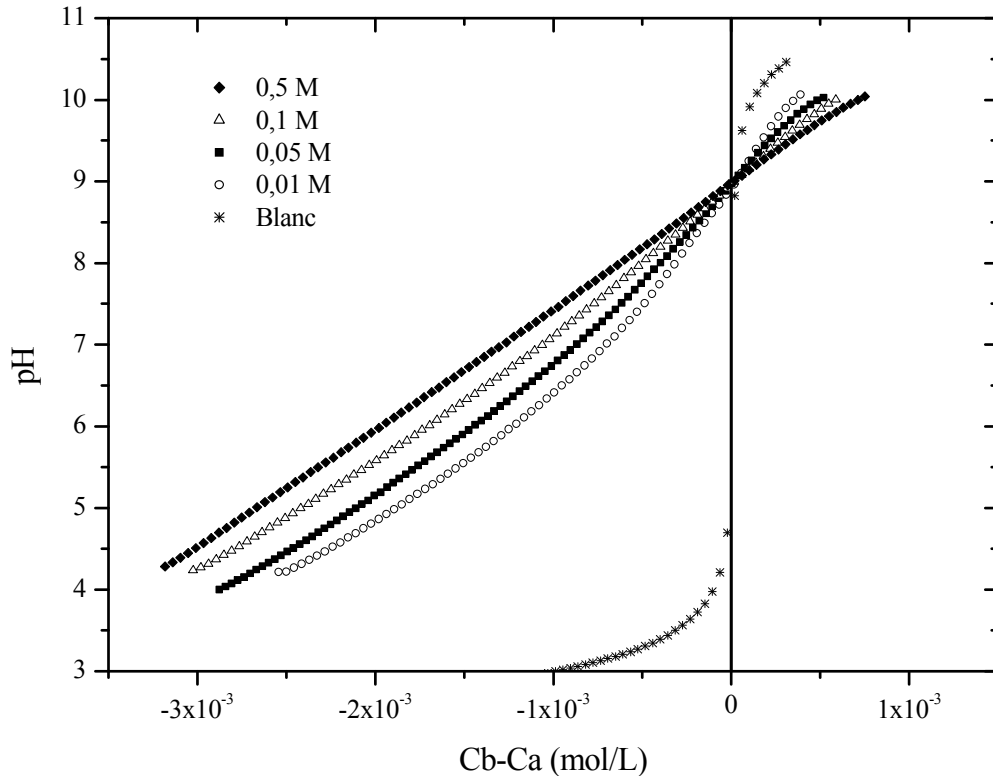


Figure I. 2 : courbe expérimentale de titrage d'une suspension de goethite, pour différentes forces ioniques (fixées par NaNO₃) (Gaboriaud et Ehrhardt, 2003).

Un exemple est donné sur les Figure I. 2 et Figure I. 3. La Figure I. 2 présente les courbes de titrage acido-basique d'une suspension de goethite pour différentes forces ioniques, en fonction du pH, avec Cb-Ca la concentration de base ajoutée dont on soustrait la quantité d'acide ajoutée (ici respectivement NaOH et HNO₃). Si le proton est le seul ion adsorbé, la charge de surface s'exprime alors (en C/m²) pour chaque valeur de pH selon :

$$[I. 5] \quad \sigma = (F/A\rho) [(Ca-Cb)_{suspension} - (Ca-Cb)_{blanc}]$$

avec F la constante de Faraday (96480 C/mol), A l'aire spécifique du solide (en m^2/g) et p la concentration de la suspension (en g/L). Cette expression permet de quantifier la quantité de protons adsorbée par comparaison avec la solution et de convertir cette valeur en quantité de charge.

On obtient à partir de cette équation les courbes de charge présentées sur la Figure I. 3. On observe que la charge de surface diminue quand le pH augmente, c'est-à-dire que le nombre de sites chargés positivement diminue au profit de sites chargés négativement. Inversement, la charge de surface augmente avec la force ionique. Ceci s'explique par une augmentation de l'écrantage des charges par augmentation de la force ionique, ce qui permet de limiter les répulsions électrostatiques entre sites voisins et donc d'augmenter le taux de protonation ou de déprotonation des sites de surface. Enfin, toutes les courbes se croisent en un point : le pznpc de cet échantillon de goethite est proche de 9.

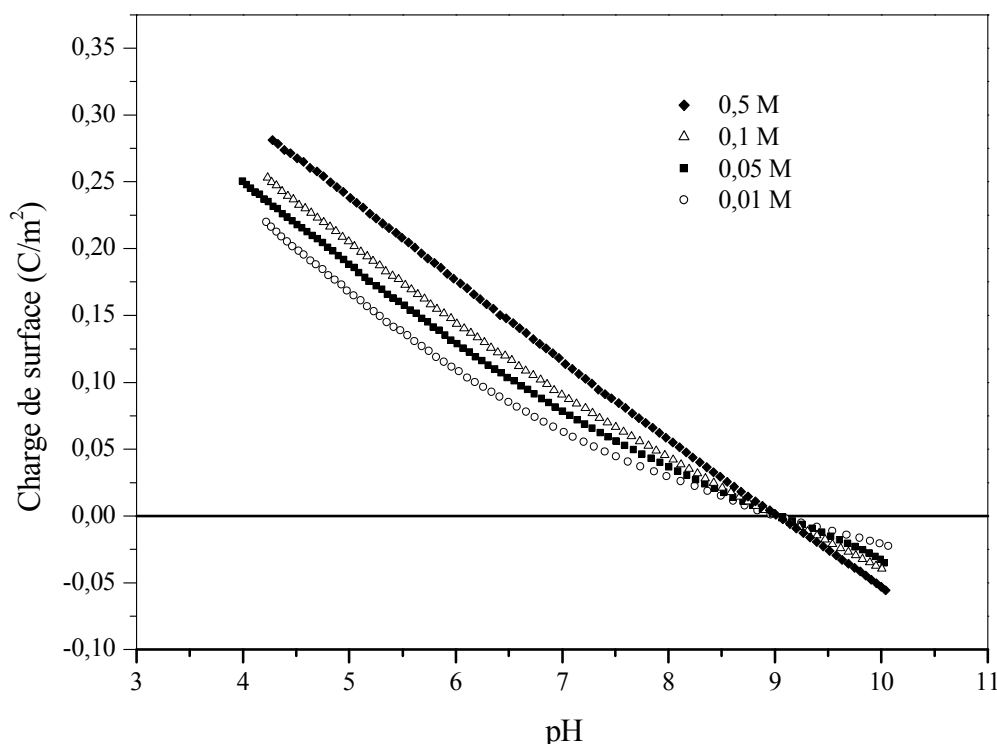


Figure I. 3 : courbes donnant la charge de surface d'un échantillon de goethite en fonction du pH et de la force ionique, calculées d'après les courbes de titrage de la Figure I. 2 (Gaboriaud et Ehrhardt, 2003).

Cependant, le point d'intersection entre les courbes n'est pas toujours évident à déterminer : la présence d'impureté en surface du solide, des phénomènes de dissolution ou de sorption compliquent la détermination d'un tel point par cette méthode, indirecte et globale.

C'est pourquoi, afin de faciliter la description des processus à l'interface, différents modèles ont été proposés, permettant entre autres de quantifier les variations de comportement en fonction du pH.

III.3. Modélisation de la charge de surface

Parmi les premiers modèles proposés, on peut citer en particulier ceux de Stumm *et al.* (Stumm *et al.*, 1970 ; Stumm *et al.*, 1980 ; Stumm, 1992). Ils sont dits "2-pK", c'est-à-dire que l'on considère que la surface est constituée d'un seul type de site de comportement moyen. Afin de rendre compte à la fois des propriétés basiques et acides de la surface, les sites sont supposés amphotères sur la gamme de pH usuelle : chaque oxygène peut se lier à deux protons successivement. Ces modèles ont pour principal défaut de considérer la surface des particules comme étant chimiquement et morphologiquement homogène : ils ne rendent pas compte par exemple des spécificités cristallines des différentes faces du cristal.

Pour éviter d'avoir recours à des sites amphotères pour modéliser les sites de surface, des modèles "1-pK" ont été développés (Parks, 1967 ; Van Riemsdijk *et al.*, 1987 ; Yoon *et al.*, 1979). De ces modèles "1-pK", un des plus couramment utilisés est celui développé un peu plus tard par Hiemstra *et al.*, appelé modèle MUSIC (acronyme pour MUltiSite Complexation) (Hiemstra *et al.*, 1989 ; Hiemstra *et al.*, 1996). Celui-ci considère la structure cristallographique de surface afin de rendre compte de la distribution de sites et donc de la différenciation des faces en fonction de la nature et de la densité de sites qui les composent. Il permet ainsi la description des réactions à l'interface en se fondant sur des considérations électrostatiques et en tenant compte de la morphologie des particules et de l'acidité plus ou moins forte des différents sites de surface.

Ce modèle est fondé sur le principe de la liaison de valence : les sites oxygénés de surface sont porteurs d'une charge formelle δ qui provient de la non-compensation de la valence formelle de la liaison M-O (d'après Pauling, 1929). En surface, les atomes d'oxygène dont la valence n'est pas satisfaite présenteront une charge δ négative dépendante de la nature et du nombre de liaison M-O. Plus δ sera important, plus on pourra considérer que la basicité du site est forte. Le modèle MUSIC permet de quantifier cette basicité, en calculant des constantes d'affinité protonique intrinsèques pour les différents types de sites oxygénés présents à la surface d'un cristal, en fonction, entre autres, de la coordination de l'oxygène avec le métal, de la valence formelle de la liaison M-O et de la distance M---H. Ces

constantes sont calibrées d'après les constantes de complexation des espèces monomériques en solution.

III.4. Prise en compte des hétérogénéités

Pour décrire correctement l'interface à l'aide de ces modèles, en particulier lorsqu'on utilise le modèle multisite MUSIC, il est nécessaire de connaître avec exactitude la spéciation des sites réactionnels en surface du solide en suspension. Pour cela, la connaissance de la structure cristallographique et de la morphologie des particules devrait suffire. Cependant, la plupart des oxydes présentent des hétérogénéités qui rendent complexe voir impossible la caractérisation cristallographique et morphologique de la surface :

- hétérogénéités structurales à l'échelle moléculaire : les sites de surface varient selon les faces cristallines et avec la présence ou non de défauts locaux en surface ;
- hétérogénéités chimiques microscopiques : présence d'impuretés ou de phases cristallines polymorphes ;
- hétérogénéités morphologiques submicroniques et microscopiques : répartition en taille des particules, variabilité de la quantité relative des différentes faces cristallines, défauts topographiques de surface.

Ainsi, toute étude macroscopique de l'interface oxyde-solution aqueuse nécessitera au préalable une caractérisation approfondie de la phase solide *in situ* à l'échelle microscopique, afin de prendre en compte les éventuelles hétérogénéités de l'échantillon.

III.4.1. Hétérogénéités structurales à l'échelle moléculaire : sites de surface

Pour connaître la structure des sites de surface d'un oxyde métallique, il n'existe actuellement aucune technique directe. En effet, les techniques de diffraction de surface des électrons, LEED (Low Energy Electron Diffraction) et RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction), nécessitent de travailler sous vide et ne sont adaptées qu'à l'étude de monocristaux ou de surfaces métalliques très bien organisées ; la technique STM (Scanning Tunneling Microscopy) permet également l'acquisition directe de l'image des atomes en surface, mais uniquement pour des solides conducteurs et sous ultravide ou plus rarement dans des solvants autres que l'eau. On notera cependant les récents travaux de Eggleston *et al.* sur l'observation par STM de l'arrangement atomique en surface de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en milieu aqueux à pH 1 (Eggleston *et al.*, 2003).

De même, très récemment, Zhang *et al.* ont étudié *in situ* la structure de surface du rutile TiO_2 par réflexion des rayons X, en solution aqueuse, en fonction des paramètres physico-chimiques du milieu (Zhang *et al.*, 2004). Mais le plus souvent, les structures de surface seront définies par extrapolation de la structure du volume, obtenue en général par un cliché de diffraction des rayons X, qui apporte l'information sur la structure cristallographique du solide massif. La structure de surface est alors déterminée en fonction des plans cristallographiques exprimés préférentiellement par le cristal. Dans ces conditions, les phénomènes de reconstruction de surface tels que relaxation, marches, dislocations... ne sont pas pris en compte.

Les spectroscopies de vibration fournissent également des informations structurales à travers l'interprétation des modes de vibration des liaisons du cristal. La perturbation de ces liaisons en surface conduit à l'apparition d'un signal spécifique de ces groupements. En particulier, la grande sensibilité de la spectrométrie infrarouge aux vibrations des liaisons O-H a permis par exemple la caractérisation des groupements hydroxyles en surface de la lépidocrocite et de la boehmite (Lewis et Farmer, 1986), de l'alumine (Knözinger et Ratnasamy, 1978 ; Peri et Hannan, 1960) de la silice (Burneau *et al.*, 1990a ; Burneau *et al.*, 1990b ; Burneau et Carteret, 2000 ; Gallas *et al.*, 1991 ; Humbert, 1991 ; Zaborski *et al.*, 1989) et de la gibbsite (Phambu *et al.*, 2000). Le développement récent des techniques d'optique non linéaire permet également d'obtenir *in situ* des informations sur la structure des sites de surface et leur comportement en fonction de leur environnement (Wang *et al.*, 2003 ; Yeganeh *et al.*, 1999).

Enfin, de récents calculs de modélisation moléculaire ont été réalisés pour différents oxydes (dans le vide), parmi eux l'oxyde de cérium CeO_2 (Nörenberg et Harding, 2001) et la gibbsite (Fleming *et al.*, 2000). Ces travaux, fondés sur des considérations thermodynamiques, soulignent le fait que la structure en surface de ces oxydes soit différente de celle du volume, des processus de reconstruction de surface étant nécessaires à l'obtention d'un équilibre thermodynamique en surface.

III.4.2. Hétérogénéités chimiques

Les oxydes et hydroxydes naturels sont très rarement purs dans l'environnement. Le plus souvent, ils sont associés à d'autres phases minérales et/ou organiques qu'il est difficile de séparer. Par ailleurs, les défauts de structure et la coexistence de polymorphes sont fréquents dans ces cristaux. C'est pourquoi la majorité des travaux n'est pas réalisée sur des

échantillons naturels mais synthétisés dans des conditions thermodynamiques permettant de limiter les impuretés et de contrôler l'échantillon d'un point de vue chimique.

III.4.3. Hétérogénéités morphologiques

La mesure de la densité de sites en surface d'un oxyde nécessite la connaissance de la structure cristalline de surface, mais également celle de l'aire de cette surface. Ces valeurs dépendent des conditions de synthèse de l'échantillon. En fonction de ces conditions, on pourra favoriser certaines faces cristallines par rapport à d'autres, modifier la taille des cristaux... La maîtrise exacte des paramètres de croissance est cependant très difficile, compte tenu des évolutions de la composition du milieu réactionnel avec l'avancement de la réaction, en particulier dans le cas de croissance cristalline à partir de solutions sursaturées (Holden et Morrison, 1987).

Selon le degré d'hétérogénéité morphologique de l'échantillon, la mesure de l'aire de la surface et des proportions des différentes faces sera plus ou moins immédiate. Pour un échantillon parfaitement homogène en taille, une mesure moyenne de la surface spécifique, par adsorption de gaz par exemple, peut dans certains cas suffire à estimer la proportion de chaque type de face ainsi que la surface totale développée par l'échantillon. En revanche, pour des échantillons présentant une plus grande variabilité morphologique, il est nécessaire de connaître les dimensions individuelles de chacune des particule de l'échantillon afin de pouvoir déterminer la distribution de l'ensemble des paramètres permettant la description de la forme des particules dans l'échantillon. Les méthodes de microscopie (microscopie électronique, microscopie à force atomique) sont bien adaptées à cette mesure. Elles fournissent une information statistique très complémentaire de celle obtenue par l'adsorption de gaz (Jodin *et al.*, 2004).

IV. La gibbsite $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$

Parmi les oxydes et hydroxydes métalliques, la gibbsite est l'un des minéraux les plus étudiés du point de vue de l'interface oxyde-solution aqueuse. En effet, avec la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, la silice SiO_2 et le rutile TiO_2 , la gibbsite a servi de système de référence pour le développement des modèles de complexation de surface, en particulier du modèle MUSIC. Elle présente l'avantage de cristalliser avec une morphologie simple, n'exprimant majoritairement que deux types de faces cristallines et *a priori* deux types de sites de surface (Hiemstra *et al.*, 1999). Ce système, en apparence simple, est en réalité plus complexe du fait

de la présence d'hétérogénéités chimiques et morphologiques à l'échelle microscopique qui viennent perturber les mesures macroscopiques, dans des proportions parfois délicates à déterminer.

IV.1. Structure cristallographique

La structure cristallographique de la gibbsite $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ a été déterminée initialement par Megaw, puis confirmée par Saalfeld et Wedde (Megaw, 1934 ; Saalfeld et Wedde, 1974). La gibbsite cristallise dans le système monoclinique $P2_1/n$ (ou C_{2h}^5) avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 8,684 \text{ \AA} ; b = 5,078 \text{ \AA} ; c = 9,736 \text{ \AA} ; \beta = 94,54^\circ.$$

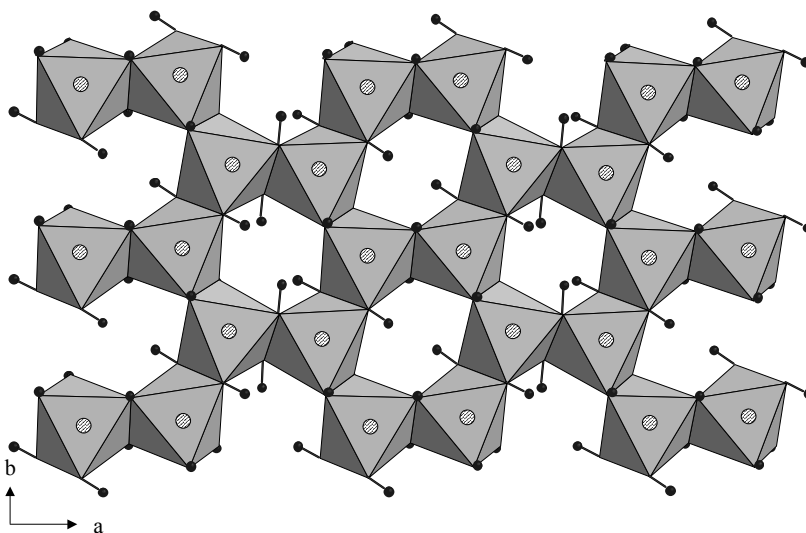


Figure I. 4 : structure d'un feuillet de gibbsite. Les sommets des octaèdres sont occupés par les atomes d'oxygène (non représentés) ; les atomes d'aluminium (●) sont situés au centre de ces octaèdres ; (•) : atomes d'hydrogène.

Elle est constituée de feuillets d'octaèdres d'oxygène, les atomes d'aluminium occupant les 2/3 des sites octaédriques vacants (Figure I. 4). L'empilement des feuillets se fait selon une suite ABBAAB... selon l'axe c. La cohésion de ces feuillets est assurée par des liaisons hydrogène, faisant de la gibbsite l'hydroxyde d'aluminium le plus stable thermodynamiquement (Figure I. 5).

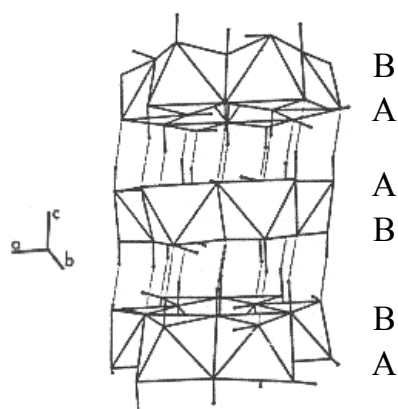


Figure I. 5 : structure en feuillets de la gibbsite d'après Giese (Giese, 1976)

IV.2. Hétérogénéités structurales, chimiques et morphologiques

Les cristaux de gibbsite présentent une morphologie hexagonale plate, avec deux types de face : des faces basales $\{001\}$ hexagonales et des faces latérales rectangulaires $\{100\}$ et $\{110\}$. D'après l'extrapolation de la structure du volume à la surface, la nature des sites exprimés est différente sur ces deux faces. Les faces basales n'exposent que des groupements hydroxyles bi-coordinés, alors que les faces latérales présentent des sites mono- et bi-coordinés en proportions égales (Figure I. 6).

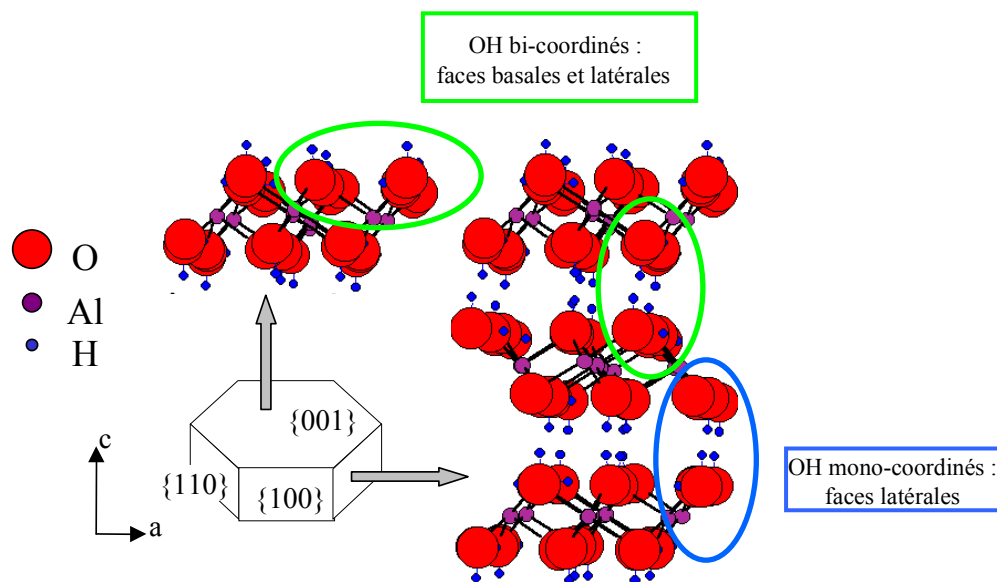


Figure I. 6 : sites de surface d'un cristal de gibbsite de morphologie hexagonale plate, en fonction des faces cristallines.

La densité de sites sur chacune des faces est calculée d'après la structure cristallographique, en faisant l'hypothèse que la structure en surface est simplement obtenue

en coupant le cristal perpendiculairement aux directions cristallographiques des faces du cristal.

Ces données cristallographiques fournissent une première idée de ce que peuvent être les structures des différentes faces des cristaux de gibbsite. Ces informations ont permis de déterminer les longueurs de liaisons utilisées dans les modèles de complexation de surface. Cependant, on ne doit pas oublier que ces informations reposent sur l'hypothèse d'une structure de surface identique à celle du volume, ce qui est probablement inexact. Par exemple, Fleming *et al.* ont effectué des calculs à partir des potentiels interatomiques (dans le vide) afin de déterminer d'une part la morphologie d'équilibre de la gibbsite et d'autre part la structure des faces à l'équilibre (Fleming *et al.*, 2000). Ils suggèrent que les atomes d'aluminium, en coordinence 6 sur les faces basales, puissent être alternativement en coordinence 5 et 6 sur les faces latérales.

Par ailleurs, la morphologie des cristaux de gibbsite, donc la proportion des différentes faces cristallines, dépend du mode de synthèse par l'influence des conditions thermodynamiques de cristallisation sur les dimensions des cristaux (Sweegers *et al.*, 2001). La modification des paramètres de synthèse permet en effet de favoriser la croissance d'un type de face par rapport aux autres. Cependant, le contrôle de ces paramètres est délicat. En effet, bien que la gibbsite soit l'hydroxyde d'aluminium le plus stable thermodynamiquement, il existe un polymorphe, la bayerite $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, dont la structure est très proche. Il possède exactement la même structure de feuillets, seul l'empilement diffère : il est ABBA... dans la gibbsite et ABAB... dans la bayerite. L'ajustement des conditions de synthèse pour l'obtention d'une morphologie préférentielle des cristaux sera donc entre autre limité par la formation de bayerite (Phambu, 1996).

V. Conclusion

La réactivité des oxydes et hydroxydes métalliques dans les milieux naturels dépend entre autres de phénomènes se déroulant à l'interface oxyde-solution aqueuse. La réactivité de ces systèmes est en partie conditionnée par la présence de charges en surface de l'oxyde ou de l'hydroxyde métallique. Cette charge est déterminée notamment par la structure et la nature des sites réactifs présents en surface.

Ainsi, l'étude de l'interface oxyde métallique - solution aqueuse nécessite une identification et une caractérisation fines des paramètres microscopiques influençant les propriétés physico-chimiques globales du système. Par exemple, l'interprétation en terme de

charge de surface des courbes obtenues par titrage potentiométrique nécessite de connaître avec précision l'aire spécifique réelle de l'échantillon permettant ainsi de déterminer la quantité de sites potentiellement réactifs présents à l'interface.

Cependant, la détermination de ces paramètres est complexe, même pour des systèmes en apparence simple comme la gibbsite par exemple, si l'on veut rendre compte des hétérogénéités structurales, chimiques et morphologiques à l'échelle moléculaire ou microscopique et ainsi pouvoir proposer une interprétation réaliste de la réactivité expérimentale globale d'un échantillon.

Chapitre II

*Maîtriser, visualiser et quantifier les hétérogénéités
morphologiques*

I. Synthèse de la gibbsite	37
II. Contrôles chimique et morphologique macroscopiques.....	39
<i>II.1. Structure et composition chimique des échantillons</i>	<i>39</i>
<i>II.2. Analyse morphologique macroscopique.....</i>	<i>41</i>
<i>II.3. Influence des conditions de synthèse.....</i>	<i>44</i>
III. Hétérogénéités morphologiques microscopiques.....	45
<i>III.2. Mesure individuelle des paramètres géométriques</i>	<i>48</i>
III.2.1. Forme des particules.....	48
III.2.2. Dimension des particules	52
<i>III.3. Calcul des aires spécifiques.....</i>	<i>54</i>
III.3.1 Calcul à partir des moyennes des dimensions (procédure a1).....	54
III.3.2. Prise en compte de l'hétérogénéité en taille (procédure a2)	56
III.3.3. Prise en compte des hétérogénéités morphologiques (procédure a3)	57
III.3.4. Prise en compte de la microtopographie (procédure b)	59
III.3.5. Description de l'hétérogénéité morphologique de l'échantillon.....	60
IV. Conclusion.....	64

Afin de comprendre les processus physico-chimiques à l'interface (hydr)oxyde - solution, il est nécessaire de caractériser et quantifier le plus précisément possible les différents types de sites réactionnels exposés en surface par le solide cristallin. La quantification d'un type de site devrait être obtenue par la multiplication de la densité de sites par l'aire de la surface portant ces sites (par exemple une nature de face cristalline). La détermination du nombre de sites réactionnels d'un échantillon nécessite ainsi d'une part la connaissance de la densité de sites et d'autre part celle de l'aire de la surface de chacune des faces.

La mesure de l'aire spécifique, si elle est très simple dans le cas d'échantillons parfaitement homogènes, c'est-à-dire constitué de particules de mêmes dimensions et de même forme, devient problématique dès que l'échantillon présente une hétérogénéité cristalline (mélange de phases par exemple) ou une distribution irrégulière en taille et en forme. En effet, les mesures moyennes fournies par exemple par une isotherme d'adsorption de gaz ne donnent aucun renseignement sur d'éventuelles hétérogénéités de ce type. Cette information ne pourra être obtenue que par l'accumulation de mesures individuelles des différentes dimensions sur un nombre suffisant de particules pour être représentatif de l'échantillon d'un point de vue statistique.

Pour cela, nous avons développé une approche permettant la description et la quantification des hétérogénéités morphologiques microscopiques de l'échantillon. Afin de pouvoir faire le lien avec des informations macroscopiques globales, nous avons recherché dans un premier temps les conditions optimales de synthèse permettant d'obtenir des cristaux de gibbsite dont on peut contrôler la morphologie à l'échelle macroscopique.

J. Synthèse de la gibbsite

On trouve dans la littérature principalement deux méthodes de synthèse de la phase gibbsite : (i) par cristallisation en milieu basique à partir d'une solution sursaturée d'aluminate et (ii) par précipitation en milieu acide d'un sel d'aluminium suivie d'une dialyse. Nous avons synthétisé nos échantillons selon la première méthode car elle présente plusieurs avantages par rapport à la précipitation en milieu acide. Premièrement, les rendements de cette voie de synthèse sont bien supérieurs à ceux obtenus par l'autre voie permettant ainsi d'obtenir plusieurs grammes de gibbsite lors d'une même préparation. Ce point est crucial dans notre cas puisque nous avons cherché à mener de front de nombreuses expériences et analyses sur un même et seul échantillon afin de confronter au mieux les différents points de vue.

Deuxièmement, les conditions de synthèse dans ce cas sont plus proches des conditions thermodynamiques permettant de synthétiser préférentiellement la phase gibbsite, évitant ainsi un mélange avec d'autres phases d'hydroxyde d'aluminium. Enfin, les particules obtenues par cette méthode, même si elles présentent en général une aire spécifique assez faible (quelques m²/g, contre plusieurs dizaines en utilisant l'autre méthode), possèdent une proportion plus importante d'aire latérale (Gastuche et Herbillon, 1962 ; Sweegers *et al.*, 2001).

La gibbsite est obtenue par cristallisation spontanée du minéral, au sens thermodynamique, à partir d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium (ou "liqueur de Bayer"). Celle-ci est préparée par dissolution d'aluminium métallique dans une solution de soude concentrée :



La constante d'équilibre de la réaction est très grande. De plus, la réaction ayant lieu à l'air, le dihydrogène gazeux s'échappe du milieu réactionnel, ce qui contribue à déplacer l'équilibre vers la droite. On suppose alors que la réaction [II. 1] est totale. La réaction de cristallisation [II. 2] est quant à elle moins quantitative et beaucoup plus lente (Lindsay et Walthall, 1996). On peut considérer que celle-ci débute alors que tout l'aluminium métallique est consommé par la réaction [II. 1] :



Le vieillissement d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium conduit à la précipitation d'un hydroxyde d'aluminium dont les caractéristiques chimiques et structurales dépendent des conditions de précipitation, c'est-à-dire des paramètres qui définissent les lois thermodynamiques et cinétiques du système comme la température, la concentration et la nature des réactifs (taux de sursaturation, pH, nature du contre-ion de OH⁻), le temps de vieillissement et la présence ou non de CO₂ (déplaçant l'équilibre [II. 2] par consommation de OH⁻) (Phambu, 1996 ; Sweegers *et al.*, 2001). Ainsi, en modifiant ces paramètres, nous avons cherché à déterminer les conditions expérimentales qui nous permettent de synthétiser de manière reproductible des échantillons de taille et de forme souhaitée. Le protocole et les outils de caractérisation sont présentés en annexes A et B.

II. Contrôles chimique et morphologique macroscopiques

Nous avons réalisé plusieurs essais de synthèses, dont les paramètres sont rassemblés dans le Tableau II. 1. On notera que l'essai n° 1 n'a jamais abouti, la cristallisation étant toujours très peu avancée après 5 mois de vieillissement. La structure cristallographique, la composition chimique et la morphologie des trois essais restant sont caractérisés par spectrométrie Raman et volumétrie d'adsorption de krypton. Le choix de ces différents paramètres s'est fondé sur des expériences préliminaires et l'établissement d'un plan d'expériences.

n° essai	température (°C)	$R=[OH]/[Al]$	$[OH]$ (M)	$[Al]$ (M)	durée
1	5	2,1	3,5	1,67	∞
2	25	2,1	3,0	1,43	1 semaine
3	5	2,5	3,0	1,20	4 semaines
4	25	2,5	3,5	1,4	3 semaines

Tableau II. 1 : conditions de synthèse des 4 essais. La concentration initiale en aluminium est calculée à partir de R et [OH].

II.1. Structure et composition chimique des échantillons

Avant toute chose, il est impératif de s'assurer que l'échantillon synthétisé est une phase gibbsite, c'est-à-dire qu'il ne comprend pas ou peu de bayerite ni d'autres phases plus ou moins bien cristallisées. La technique de diffraction des rayons X ne permet pas de détecter les phases amorphes, ni de déterminer facilement les proportions de gibbsite et de bayerite contenues dans l'échantillon car le recouvrement des pics de diffraction est important. Nous avons donc choisi de déterminer la structure et la composition chimique des échantillons par spectrométrie Raman, qui s'avère bien mieux adaptée dans le cas présent (Phambu, 1996).

Bayerite (Phambu, 1996)	Gibbsite (Phambu, 1996) (Wang et Johnston, 2000)	
3652 ± 1	3617 ± 1	3623
3549 ± 2	3524 ± 1	3526
3542 ± 1	3510	3519
3450 ± 2	3433 ± 1	3433
3438 ± 2	3370	3370
3421 ± 1	3362 ± 1	3363

Tableau II. 2 : nombre d'onde en cm^{-1} des vibrations d'élongation OH de la bayerite et de la gibbsite (diffusion Raman).

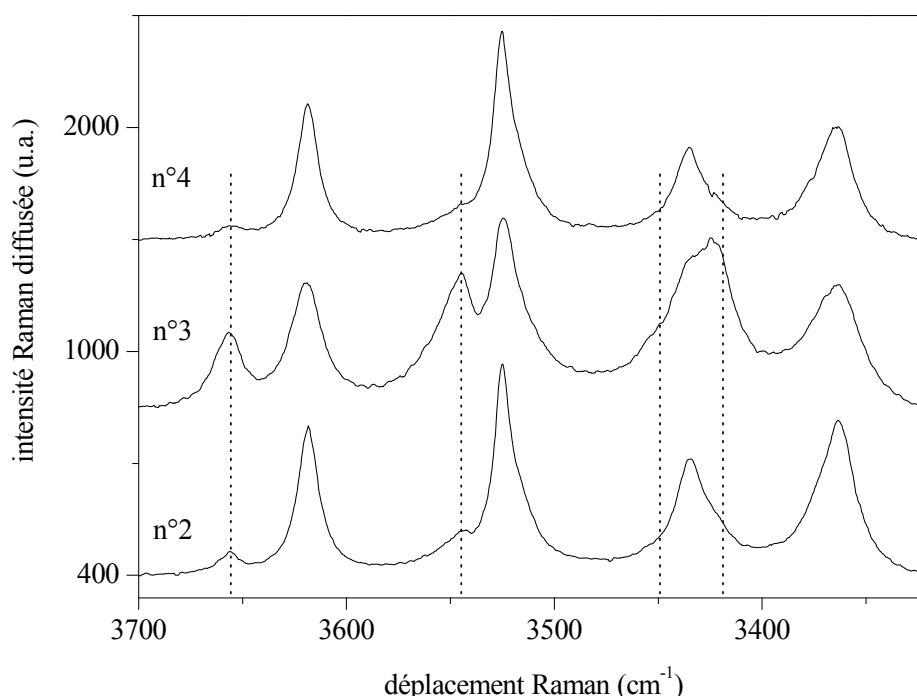


Figure II. 1 : spectres Raman des échantillons correspondant aux essais n° 2, 3 et 4 du Tableau II. 1. Pointillés verticaux : position des principaux pics de bayerite.

Les positions de référence des pics de diffusion Raman relatifs à la bayerite et à la gibbsite, dans la région des modes d'élongation des groupements OH, sont rassemblées dans le Tableau II. 2. Les spectres des échantillons n° 2, 3 et 4 (Figure II. 1) présentent les signaux relatifs à ces deux phases (et uniquement ceux-ci), mais avec des intensités différentes.

La proportion de gibbsite et de bayerite dans les échantillons est calculée à partir des aires relatives des pics situés à 3656 cm^{-1} (bayerite) et 3617 cm^{-1} (gibbsite) (Phambu, 1996). Un exemple de décomposition est présenté sur la Figure II. 2. Ainsi déterminée, la quantité de bayerite contenue dans les échantillons n° 2, 3 et 4 est respectivement de $10 \pm 2 \%$, $35 \pm 2 \%$ et $5 \pm 2\%$.

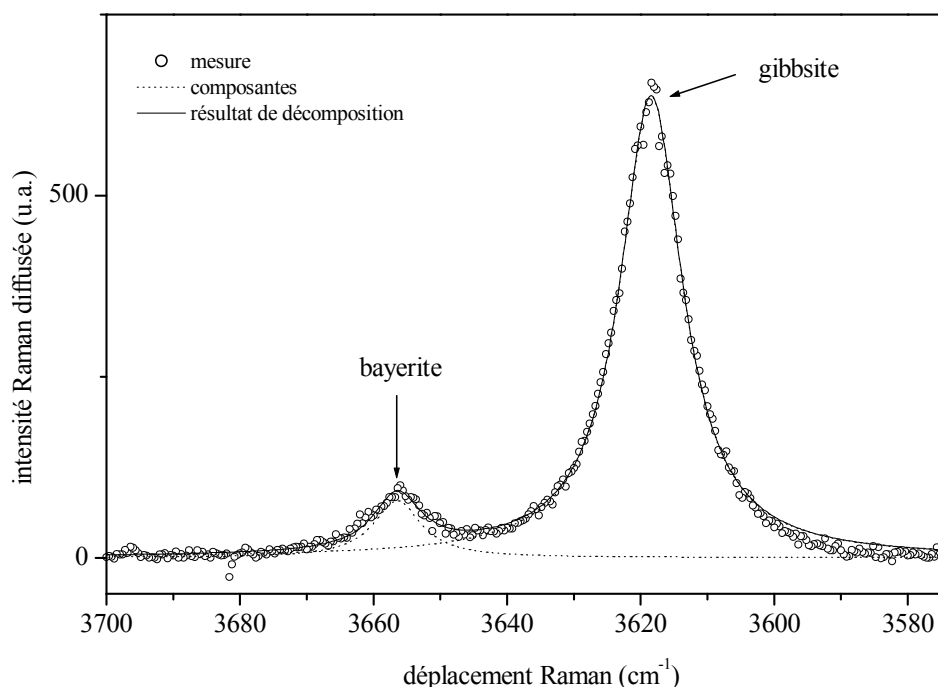


Figure II. 2 : résultat de la décomposition du spectre de l'échantillon n° 2 pour la détermination des proportions relatives de bayerite et de gibbsite.

II.2. Analyse morphologique macroscopique

La morphologie d'un échantillon est généralement décrite uniquement par la mesure de l'aire spécifique, déterminée à partir d'une isotherme d'adsorption de gaz (le plus souvent du diazote) à partir d'une transformée linéaire BET (Brunauer, Emmett et Teller, {Brunauer, Emmett, et al. 1938 366 /id}). Mais cette méthode ne donne aucune information sur la proportion de chaque type de face dans l'échantillon, c'est-à-dire sur la forme des particules, ce qui nous intéresse ici. Une étude précédente réalisée au laboratoire a cependant montré qu'il était possible de déterminer les aires spécifiques latérales, basales et totales grâce à la réalisation d'isothermes d'adsorption au krypton sur des particules de gibbsite (Phambu *et al.*, 2000). En effet, l'interaction entre la surface et l'adsorbat Kr est différente selon les faces cristallographiques, faisant apparaître sur les isothermes deux domaines d'adsorption, l'un correspondant aux faces latérales, l'autre aux faces basales (Figure II. 3).

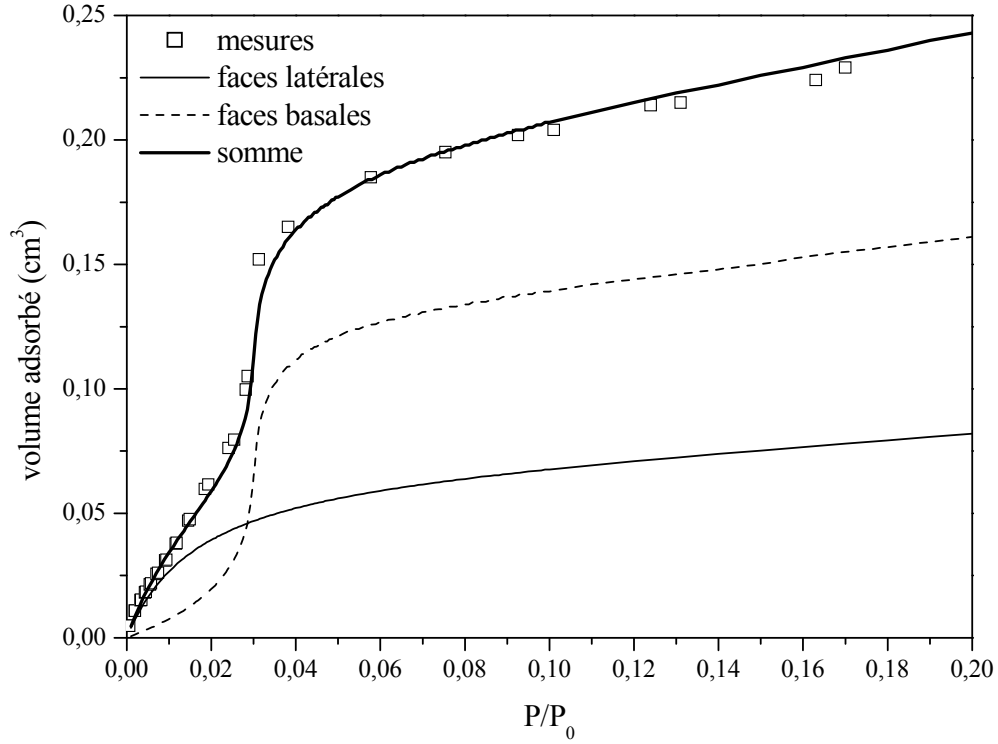


Figure II. 3 : résultat de la décomposition en deux domaines énergétiques de l'isotherme d'adsorption de Kr de l'échantillon n° 2.

Le domaine de plus haute énergie (faibles valeurs de P/P_0) est attribué aux faces latérales et est décrit par une isotherme de Langmuir :

$$[\text{II. 3}] : \Theta = \frac{Ce^u}{1 + Ce^u} \quad \text{avec } \Theta \text{ le taux de recouvrement et } u = \ln(P/P_0).$$

Le domaine de plus basse énergie (grandes valeurs de P/P_0) est attribué aux faces basales et est décrit par une isotherme BET avec un terme d'interaction latérale a :

$$[\text{II. 4}] : \Theta = \frac{C'e^{a\theta}e^u}{(1 - e^u)[1 + (C'e^{a\theta} - 1)e^u]}$$

L'ajustement des paramètres C , C' et a est réalisé par itérations successives à partir de la dérivée de l'isotherme. Les aires spécifiques latérales et totales sont alors obtenues par intégration de l'aire des courbes dérivées respectivement de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme totale (méthode DIS, Villieras *et al.*, 1997).

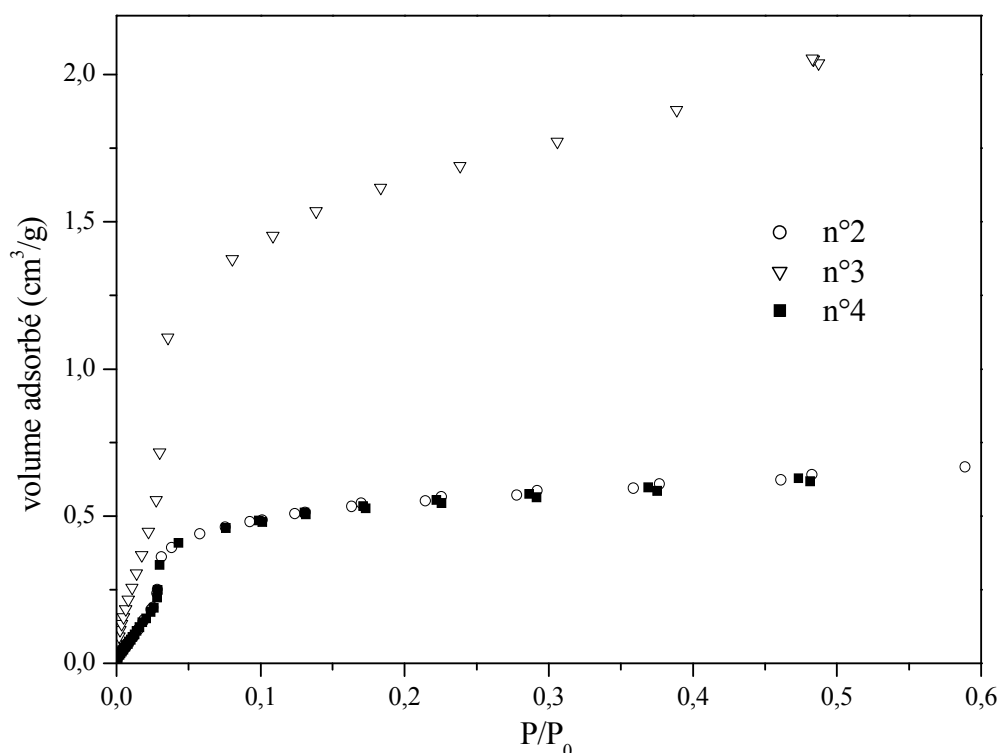


Figure II. 4 : isothermes d'adsorption au krypton à 77 K des essais n° 2, 3 et 4.

Les isothermes d'adsorption des trois échantillons ont la même allure générale (Figure II. 4) : elles présentent deux domaines d'adsorption aux mêmes énergies, la marche se situant autour de 0,025 en P/P_0 . En revanche, les aires spécifiques totales, latérales et basales varient d'un échantillon à l'autre (Tableau II. 3). Les échantillons correspondants aux essais n° 2 et 4 présentent une aire spécifique équivalente, mais avec un pourcentage d'aire latérale plus important pour le n° 4. L'échantillon de l'essai n° 3 présente une aire spécifique beaucoup plus grande mais un pourcentage d'aire latérale équivalent à celui de l'essai n° 2. Cependant, ce dernier échantillon contient une grande quantité de bayerite (35 %), minéral possédant en général une aire spécifique plus importante que celle de la gibbsite du fait de sa morphologie conique.

n° essai	aire spécifique totale (m^2/g)	aire spécifique latérale (m^2/g)	% d'aire latérale
2	1,84	0,65	35
3	5,38	1,9	35
4	1,8	0,8	45

Tableau II. 3 : aires spécifiques totales et latérales calculées d'après les isothermes d'adsorption au Kr à 77 K.

II.3. Influence des conditions de synthèse

On observe, d'après les Tableau II. 1 et Tableau II. 3, que la diminution de la quantité de bayerite au profit de la gibbsite sera obtenue principalement par une augmentation de la température ; l'augmentation de l'aire spécifique par une augmentation de la concentration en aluminium (valeur de R élevée) ; l'augmentation de la proportion d'aire latérale par une température et une concentration en aluminium élevées.

Ces observations sont en accord avec les expériences réalisées par Sweegers *et al.* sur le même système (Sweegers *et al.*, 2001). Ces auteurs montrent en effet la dépendance de la forme et de la taille des cristaux de gibbsite vis-à-vis de la force motrice $\Delta\mu/kT$, définie à partir du rapport des concentrations initiales en soude et en aluminium, ainsi que de la concentration initiale en soude. Ils montrent également une influence du temps de cristallisation sur la morphologie des cristaux et la composition chimique (présence de polymorphes). En fonction des conditions thermodynamiques et cinétiques du système, c'est-à-dire de la force motrice, de la température et du temps de croissance, on favorisera le développement de l'une ou l'autre des faces cristallines, ou même d'autres phases, selon leur énergie.

Une étude physico-chimique plus approfondie de la croissance cristalline de la gibbsite est rendue très complexe pour plusieurs raisons :

- la force motrice du milieu évolue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de cristallisation, par la consommation des ions aluminate. L'évolution des conditions thermodynamiques au cours du temps participe ainsi à la disparité morphologique et chimique de l'échantillon. De plus, la durée de la cristallisation (et donc les conditions cinétiques) varie en fonction des paramètres de synthèse (Tableau II. 1) et induit une variabilité supplémentaire non contrôlable ;

- l'augmentation de l'aire spécifique de l'échantillon est due à la diminution de la taille des cristaux, mais également à l'augmentation de la quantité de bayerite dans l'échantillon, celle-ci présentant en général une aire spécifique plus importante que la gibbsite ;

- enfin, l'existence de liens entre les différents paramètres rend difficile l'identification des facteurs les plus influents, en particulier en ce qui concerne le rapport R et [OH], puisque R est fonction de la concentration initiale en soude.

Pour la suite du travail, nous avons sélectionné deux types de synthèse permettant l'obtention d'échantillons de gibbsite de caractéristiques morphologiques différentes. Les synthèses à 5°C (essais n° 1 et 3) sont abandonnées car elles produisent des échantillons

contenant trop de bayerite et dans des délais de cristallisation trop importants. Les essais retenus sont les n° 2 et 4, en raison de la plus faible quantité de bayerite qu'ils contiennent :

- synthèse de type G21 : température = 25°C ; R = 2,1 ; [OH] = 3,0 M ; durée de cristallisation : 10 jours (essai n° 2). On obtient ainsi des échantillons contenant 10 à 12% de bayerite et présentant une aire spécifique d'environ 3 à 4 m²/g avec 35% d'aire latérale.
- synthèse de type G25 : température = 25°C ; R = 2,5 ; [OH] = 3,5 M ; durée de cristallisation : 3 semaines (essai n° 4). Ces échantillons contiennent 5 à 7% de bayerite et ont une aire spécifique de 2 à 3 m²/g avec 45% d'aire latérale (les synthèses sont réalisées pour des volumes 10 fois plus importants que lors des essais, ce qui peut expliquer les légères différences de caractéristiques chimiques et morphologiques).

III. Hétérogénéités morphologiques microscopiques

Jusqu'ici, nous n'avons considéré que les valeurs moyennes pondérées des aires spécifiques totales, latérales et basales des échantillons de gibbsite. On peut cependant s'interroger sur la signification de ces valeurs lorsque l'échantillon présente une distribution importante en taille. Quelle est la proportion de particules ayant une surface spécifique réellement égale à celle mesurée ? Quelle est la taille des cristaux les plus petits, les plus grands ? Y a-t-il une morphologie prédominante dans l'échantillon ? Le rapport entre les aires latérales et basales est-il dépendant de la taille des cristaux ou dépend-il plutôt d'une répartition entre plusieurs types de particule de morphologie différente ?

Avant de répondre à ces questions, une analyse en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de différents échantillons a été menée pour se rendre compte de la présence ou non d'une dispersion en taille et, si oui, dans quelle proportion. Les images MEB des échantillons n° 2 (G21) et 4 (G25) sont présentées respectivement sur les Figure II. 5 et Figure II. 6.

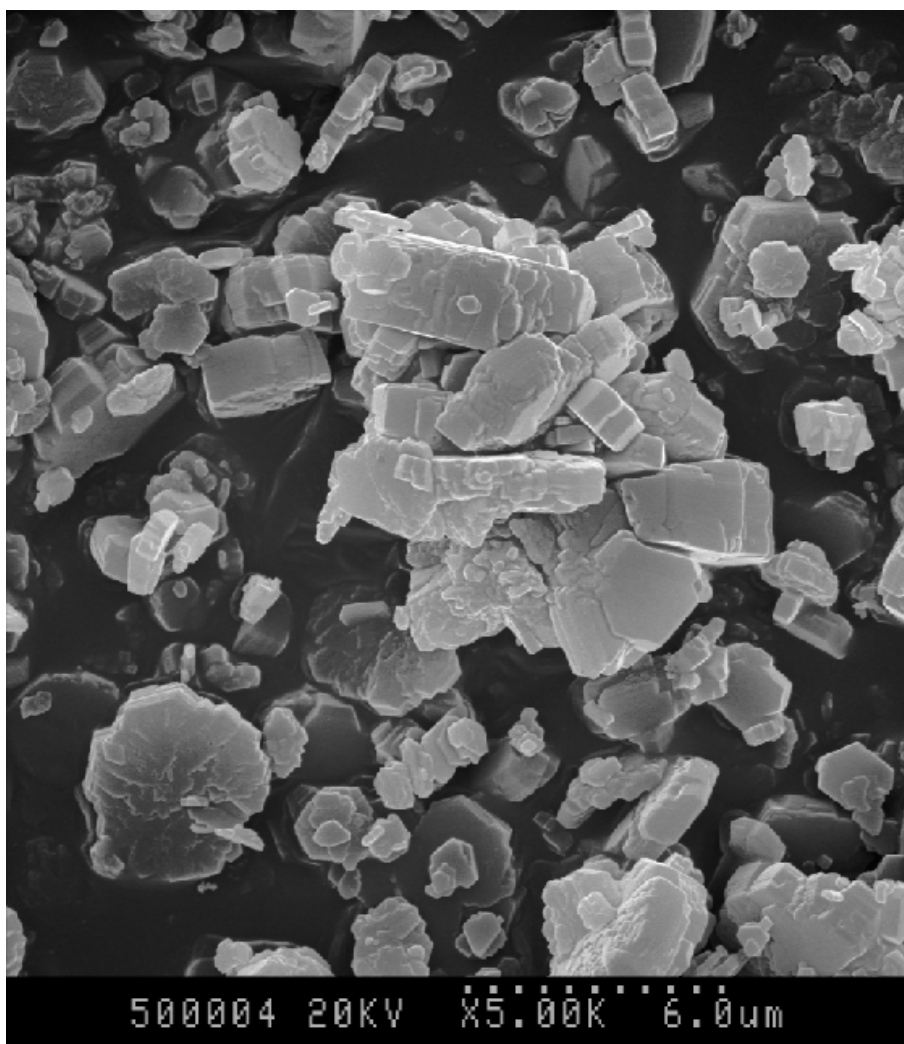


Figure II. 5 : image en MEB de l'échantillon de gibbsite n° 2 (de type G21). Grossissement x 5000.

Les échantillons présentent une morphologie similaire : les cristaux ont une forme hexagonale (ou pseudo-hexagonale) plate. On notera que dans aucun des échantillons nous n'avons pu identifier des cristaux de bayerite dont la morphologie conique est très caractéristique (même sur des images de l'échantillon n° 3 qui en comporte 35 % d'après l'analyse par spectrométrie Raman). Une hypothèse possible est que la bayerite correspondrait aux irrégularités topographiques observées sur les faces basales de certains cristaux, l'échantillon n° 3 étant celui présentant le plus d'irrégularités et comprenant la proportion de bayerite la plus importante.

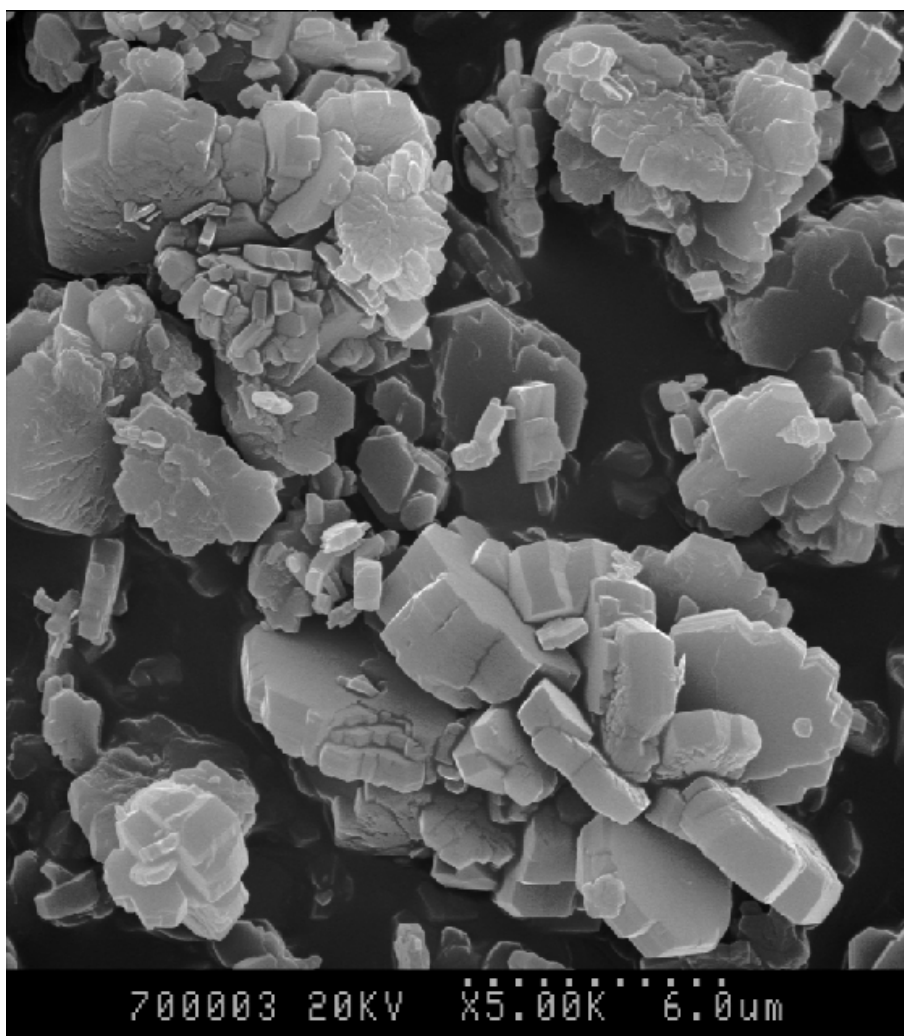


Figure II. 6 : image MEB de l'échantillon de gibbsite n° 4 (de type G25).
Grossissement x 5000.

Les tailles des cristaux sont très variables : d'une centaine de nanomètres pour les plus petits jusqu'à plusieurs microns. Ce résultat était attendu, compte tenu de l'évolution au cours du temps des conditions thermodynamiques de synthèse. Les mesures moyennes d'aires spécifiques obtenues par adsorption de gaz ne permettent pas de rendre compte de cette dispersion en taille et ne suffisent plus à la description complète de la morphologie des échantillons. Il est donc nécessaire de mettre en place de nouveaux outils permettant de décrire les hétérogénéités morphologiques.

La description des hétérogénéités morphologiques d'un échantillon nécessite deux étapes : (i) la mesure individuelle des paramètres géométriques d'un nombre représentatif de particules ; (ii) le calcul adéquat des aires spécifiques moyennes et la représentation des distributions des différents paramètres morphologiques.

III.2. Mesure individuelle des paramètres géométriques

La mesure individuelle des paramètres géométriques des particules peut être réalisée à partir des images obtenues par microscopie. La Microscopie Electronique à Balayage permet d'obtenir rapidement l'image d'un grand nombre de particules avec une résolution d'environ 10 nm. Cependant, ces images sont à deux dimensions, on ne pourra donc mesurer que la hauteur ou la largeur d'une particule et non les deux pour une même particule. Par conséquent, les dimensions des particules ne seront pas corrélées et le calcul des aires spécifiques ne sera possible qu'à partir de la moyenne des dimensions individuelles des particules de l'échantillon.

En revanche, la Microscopie à Force Atomique (AFM) fournit des images à trois dimensions avec une résolution de l'ordre du nanomètre. La difficulté réside dans l'obtention d'images de qualité, en particulier pour les particules de gibbsite et plus généralement dans la résolution des problèmes liés à l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Cette technique nécessite une analyse fine des images mais présente l'avantage de permettre la mesure directe des dimensions individuelles des particules.

III.2.1. Forme des particules

La Figure II. 7 présente les images AFM de particules de gibbsite de type G21 de tailles variables, représentatives de l'hétérogénéité de l'échantillon. La particule la plus petite représentée ici (en haut à gauche) est de forme hexagonale, avec un diamètre moyen d'environ 500 nm pour une hauteur maximale de 40 nm. La particule la plus grande (en bas à droite) a un diamètre d'environ 2,8 μm pour une hauteur maximale de 750 nm. Cependant, même si sa forme globale est quasi hexagonale, elle semble être constituée de plusieurs particules agrégées.

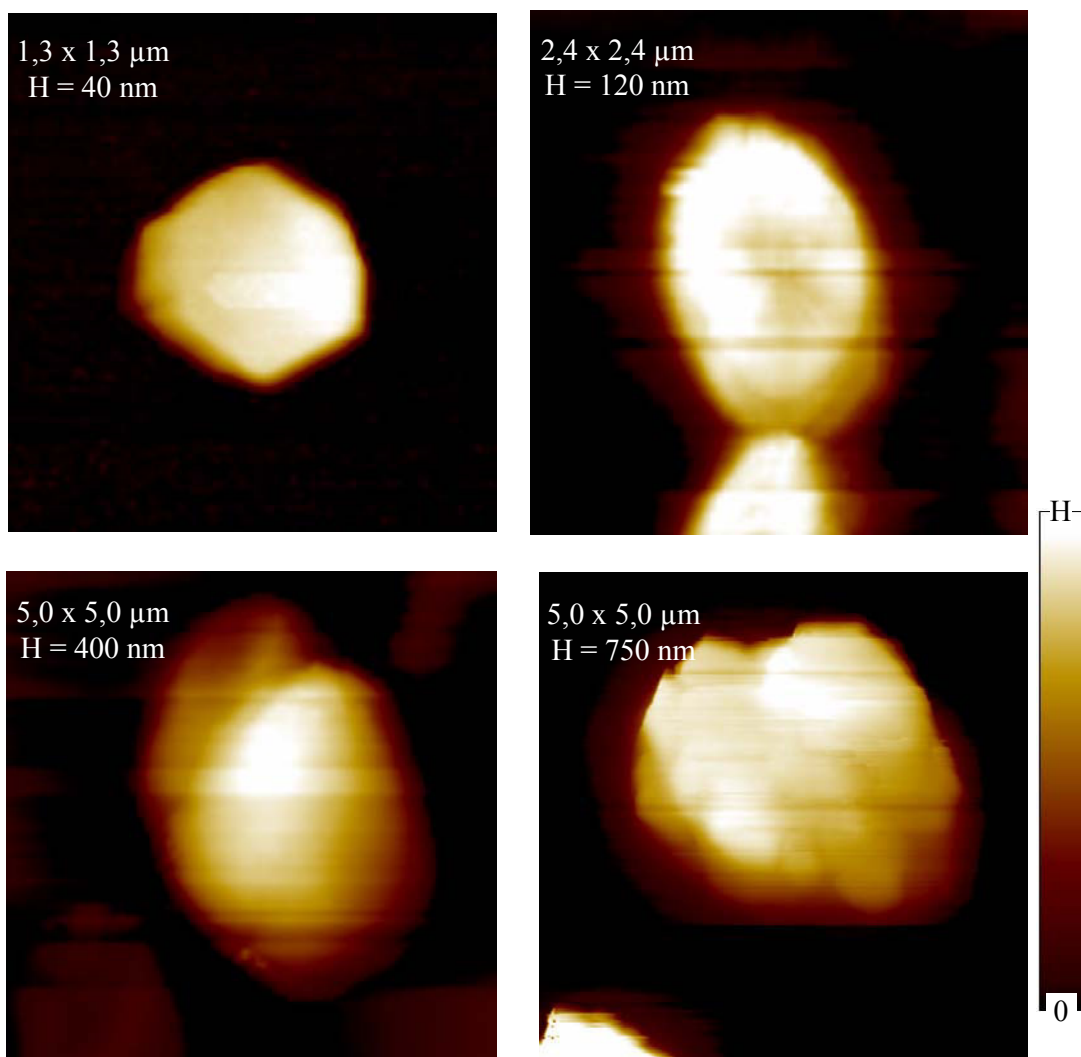


Figure II. 7 : images des particules de gibbsite de type G21 obtenues par AFM.

Toutefois, les images AFM sont déformées car elles résultent de la convolution géométrique entre la pointe et l'échantillon (cf. annexe B). Afin de connaître la forme réelle des particules et donc de pouvoir l'extraire des images AFM, l'échantillon est observé au MEB et les images ainsi obtenues sont comparées aux images AFM. Les particules telles qu'elles sont observées au MEB (Figure II. 8) possèdent des formes hexagonales ou pseudo-hexagonales, c'est-à-dire caractérisées par des angles proches de 120° pour les frontières des plans basaux et des angles de 90° entre plans basaux et latéraux. A partir de ces observations, on a donc retenu l'hypothèse d'une géométrie hexagonale ou pseudo-hexagonale, les faces basales étant orthogonales aux faces latérales.

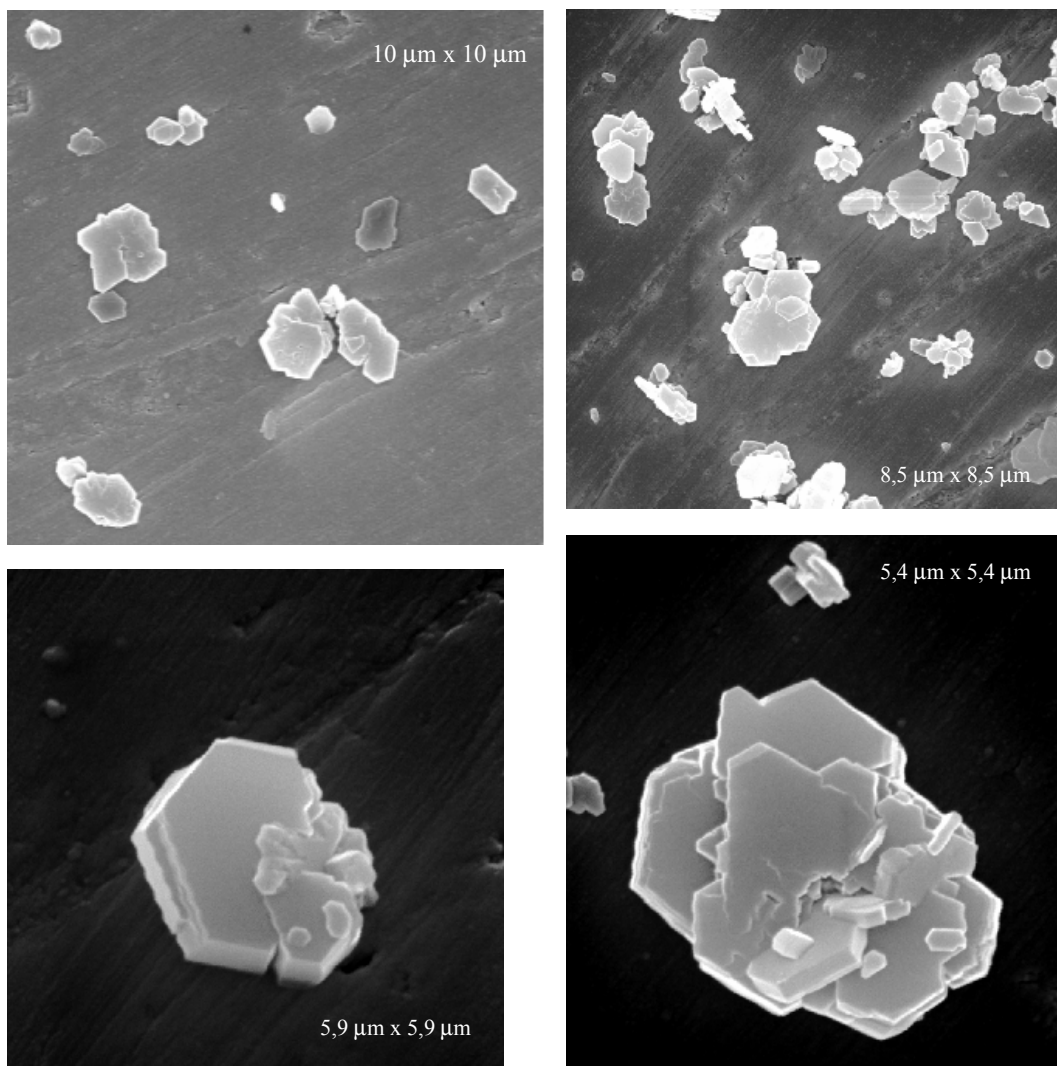


Figure II. 8 : images MEB de particules de gibbsite de type G21.

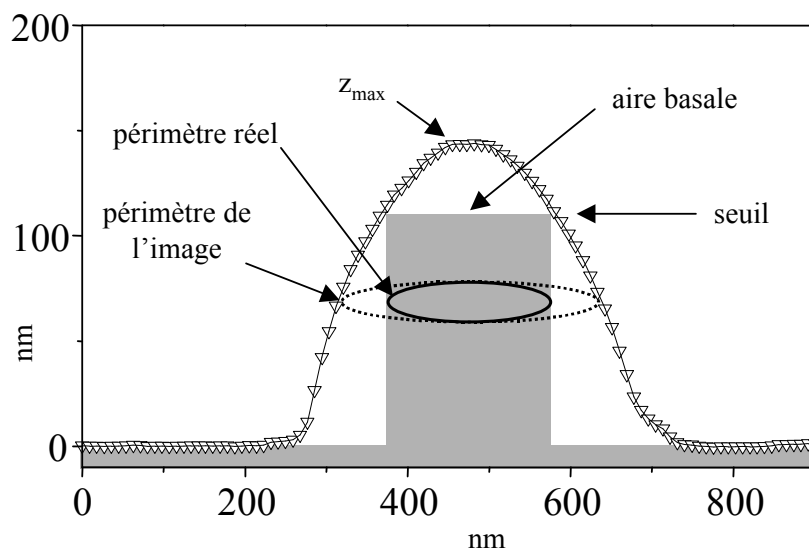


Figure II. 9 : vue en coupe d'une particule de gibbsite, de son profil supposé à partir des images MEB (en gris) et de celui obtenu par AFM (∇) (NB : les échelles en X et en Z ne sont pas identiques).

La Figure II. 9 présente le profil supposé d'une particule, à partir des images MEB, ainsi que celui obtenu en AFM. On constate que les effets liés à la pointe génèrent une enveloppe qui masque la forme réelle de la particule. Ainsi, pour calculer l'aire spécifique de la particule de gibbsite à partir des images AFM, il est nécessaire d'extraire de l'image la hauteur z_{seuil} et le périmètre réel de la particule afin de déterminer la masse et les aires des faces basales et latérales.

Pour cela, l'évolution du périmètre en fonction du niveau de détection (hauteur de mesure) a été tracée pour toutes les particules analysées. La Figure II. 10 présente pour des particules de tailles différentes cette évolution du périmètre en fonction de l'altitude relative z/z_{max} . On observe deux ruptures de pente pour l'ensemble de ces courbes, l'une vers 15-20 % et l'autre vers 80% de z/z_{max} . Un domaine linéaire est observé entre ces deux points. Le même type de comportement est observé sur les grilles de calibrage pour microscopie de champ proche, sous formes de marches en silicium, avec cependant le deuxième point d'inflexion situé à une valeur de z/z_{max} plus élevée. Cette différence est sans doute liée aux différences d'interaction pointe-échantillon, les particules de gibbsite pouvant présenter des forces d'interaction avec la pointe probablement plus importantes (capillarité, interactions électrostatiques) ainsi qu'une plus grande irrégularité sur les faces supérieures (microtopographie).

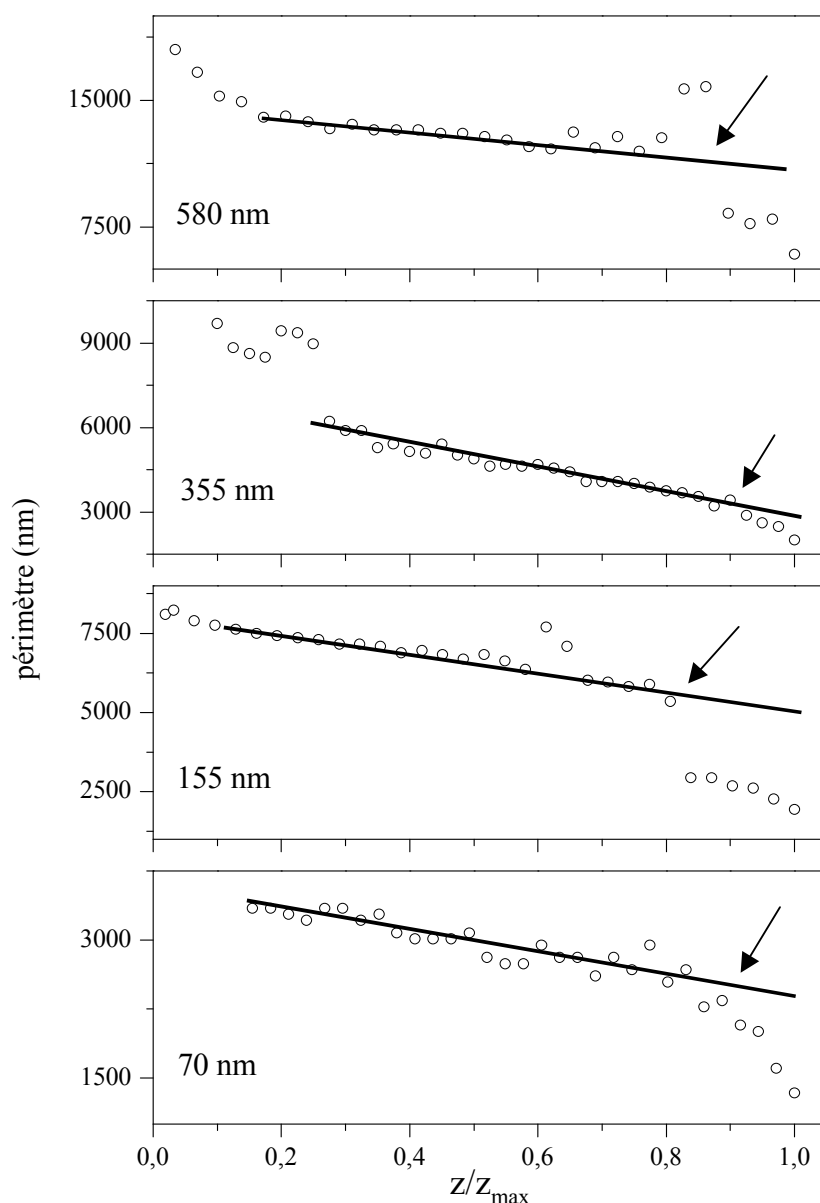


Figure II. 10 : évolutions des périmètres pour des particules de gibbsite de tailles différentes (hauteurs maximales : 70, 155, 355 et 580 nm). Les flèches indiquent la position du seuil.

III.2.2. Dimension des particules

Afin de valider cette approche permettant d'obtenir les dimensions individuelles des particules, nous avons comparé la longueur basale des particules (c'est-à-dire la plus grande distance entre deux points du contour) mesurée sur les images AFM et sur les images MEB (Figure II. 11). Les deux profils des distributions sont similaires, ce qui permet de valider la

méthode de détermination du seuil à partir de l'évolution du périmètre utilisée pour la mesure des dimensions individuelles des particules à partir des images AFM.

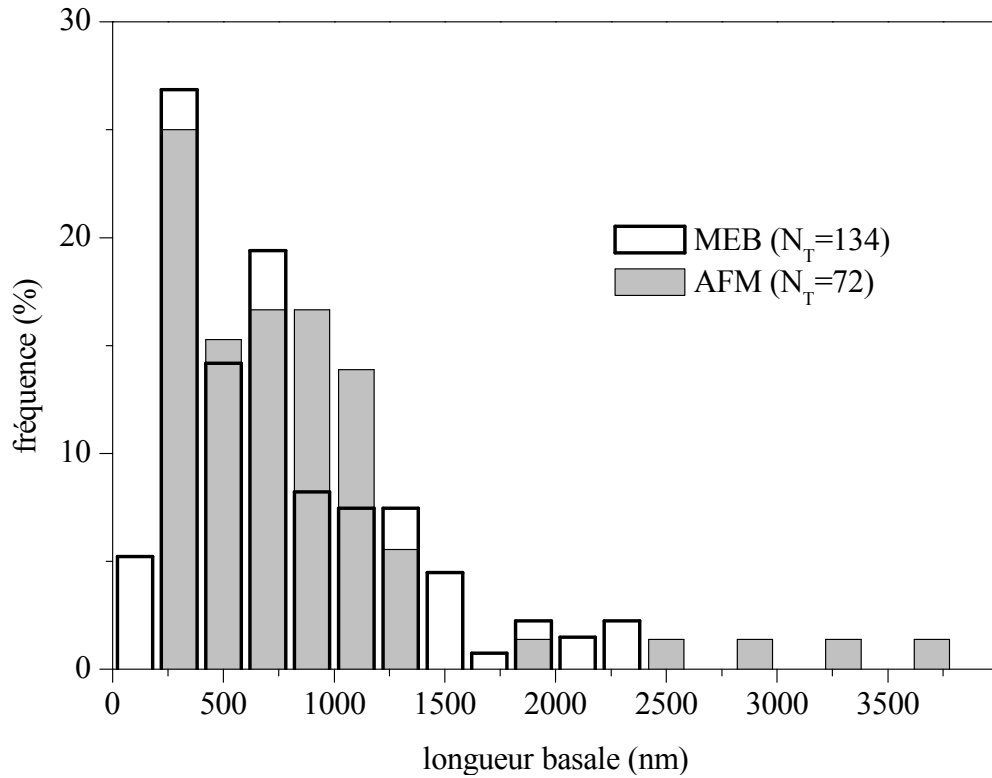


Figure II. 11 : histogramme en nombre de la longueur basale des particules mesurée à partir des images AFM et des images MEB (pour respectivement 72 et 134 particules).

La distribution des longueurs basales dans l'échantillon est très dispersée, allant de moins de 250 nm à plus de 2250 nm en MEB et jusqu'à près de 3750 nm en AFM (la différence de mesure entre les deux techniques dans le domaine des grandes longueurs basales peut être liée à la différence de préparation de l'échantillon, les particules les plus grosses étant moins bien dispersées sur le scotch servant à la réalisation d'images en MEB que sur les lames de verre utilisées en AFM, ce qui empêche la mesure précise de leurs dimensions). La dispersion en taille est donc importante.

En effet, trois catégories de particules peuvent être distinguées sur la Figure II. 12 : des particules de hauteur inférieure à 250 nm (catégorie A), comprise entre 300 et 450 nm (catégorie B) et supérieure à 700 nm (catégorie C). Malgré cette dispersion sur les hauteurs, les points sont dans l'ensemble proches de la courbe correspondant à des particules hexagonales avec 37,5 % d'aire latérale, équivalent à un facteur de forme (aire spécifique latérale/aire spécifique basale) de 0,60. Ainsi, le rapport aire spécifique latérale/aire spécifique basale est environ constant quelle que soit la taille des particules et celles-ci

doivent présenter globalement une morphologie hexagonale ou pseudo-hexagonale. Cette dernière observation est par ailleurs en accord avec celle faite sur les images obtenues en MEB.

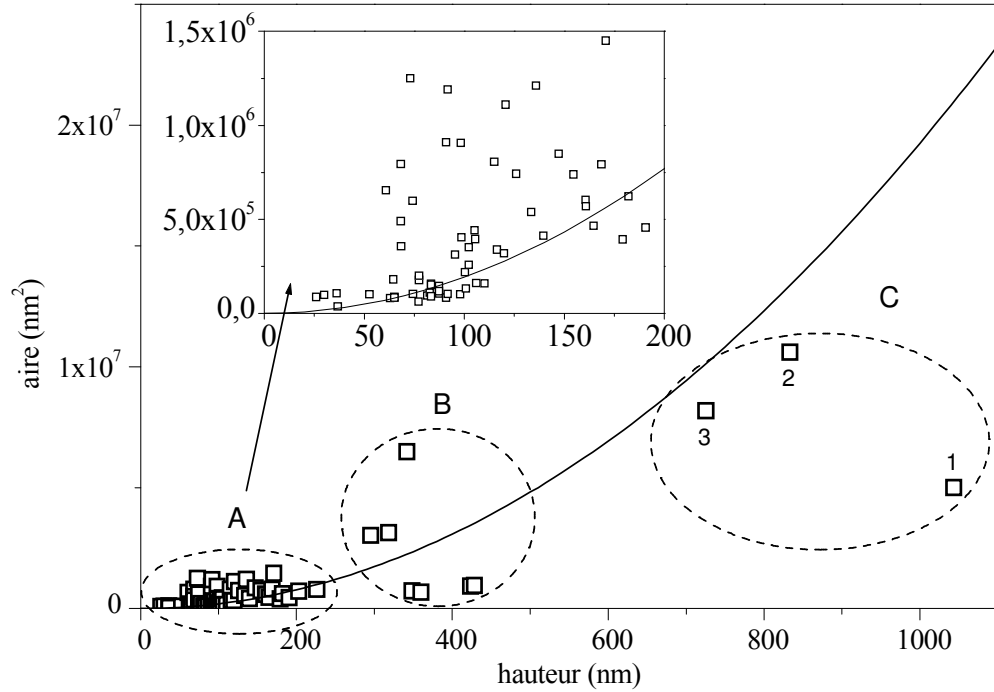


Figure II. 12 : aire occupée par les particules de gibbsite sur l'image AFM en fonction de leur hauteur (z_{seuil}). La courbe indique la position à laquelle se situeraient des points correspondant à des particules de géométrie parfaitement hexagonale avec 37,5 % d'aire latérale.

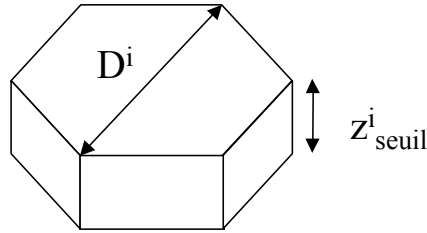
III.3. Calcul des aires spécifiques

Les aires spécifiques latérales, basales et totales sont calculées à partir des dimensions individuelles des particules déterminées à partir des évolutions de périmètres observées sur les images en AFM. Plusieurs méthodes de calculs sont testées successivement, en partant des hypothèses les plus simples puis en prenant en compte progressivement des paramètres plus complexes afin de représenter au mieux les hétérogénéités morphologiques de l'échantillon.

III.3.1 Calcul à partir des moyennes des dimensions (procédure a1)

Dans un premier temps, on suppose des particules parfaitement hexagonales de diamètre D^i et de hauteur z^i_{seuil} (Figure II. 13). On calcule alors un diamètre moyen $\bar{D}$ et une hauteur moyenne $\bar{z}$ pour l'ensemble de l'échantillon d'après l'équation [II. 5] :

[II. 5] $\bar{x} = \frac{1}{N} \times \sum_i^N x^i$ avec x la dimension d'une particule i (diamètre, hauteur...) et N le nombre total de particules.



$$A_{\text{basale}}^i = 3\sqrt{3} \left(\frac{D^i}{2} \right)^2 \quad A_{\text{latérale}}^i = 6 \times z_{\text{seuil}}^i \times \frac{D^i}{2}$$

masse $m^i = \rho \times \text{Volume}$

$$m^i = \rho \times \frac{3}{8} \sqrt{3} \times z_{\text{seuil}}^i \times D^{i^2}$$

Figure II. 13 : schématisation d'une particule de gibbsite parfaitement hexagonale et expressions permettant de calculer les aires des surfaces basales A_{basale}^i et latérales $A_{\text{latérale}}^i$ (en m^2) et la masse (en g). ρ : masse volumique de la gibbsite = $2,42 \text{ g/cm}^3$.

A l'aide de ces équations et d'après l'histogramme de la Figure II. 11 de la longueur basale mesurée par AFM, on calcule une valeur moyenne et un écart-type de $(850 \pm 640) \text{ nm}$. En procédant de même pour la hauteur z , on trouve une épaisseur moyenne de $(160 \pm 170) \text{ nm}$. La valeur non significative de l'écart-type (supérieure à 100 % de la valeur moyenne pour l'épaisseur !) reflète l'importante hétérogénéité de taille des particules de l'échantillon.

Puis, à l'aide de ces deux dimensions moyennes, on calcule les aires spécifiques latérales ASL et basales ASB par l'équation [II. 5] et celles présentées sur la Figure II. 13 :

[II. 6]

$$\text{ASL} = \frac{\overline{A_{\text{latérale}}}}{\overline{m}} = \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{1}{\rho D}$$

$$\text{ASB} = \frac{2 \times \overline{A_{\text{basale}}}}{\overline{m}} = \frac{2}{\rho z}$$

	ASL	ASB	AST
isothermes Kr, infrarouge*	1,5	2,5	4,0
a1	2,3 (+53%)	5,2 (+112%)	7,5 (+87%)

Tableau II. 4 : valeurs des aires spécifiques latérales ASL, basales ASB et totales AST (en m^2/g). Les % entre parenthèses sont les écarts aux valeurs globales mesurées par isothermes d'adsorption au Kr. * (Phambu *et al.*, 2000).

Les résultats obtenus par ce calcul sont comparés aux valeurs réelles obtenues par les isothermes d'adsorption au Kr (Tableau II. 4). L'apparente surestimation est due à la très grande dispersion des différentes dimensions des particules dans l'échantillon, interdisant à un calcul d'une moyenne en nombre (calculée à partir des images) de représenter une moyenne pondérée (obtenue par isotherme d'adsorption). La valeur moyenne pondérée ne pourra en effet être égale à la moyenne des valeurs que si celles-ci correspondent à une répartition régulière dans l'ensemble de la population considérée.

Nous avons souhaité effectuer ce calcul, même s'il est de toute évidence inadéquat, car il est très souvent utilisé dans la littérature pour calculer les aires spécifiques d'un échantillon. En particulier, Rosenqvist *et al.* ont utilisé cette procédure de calcul pour déterminer les aires spécifiques totale et latérale de leur échantillon de gibbsite à partir d'images MEB, valeurs qu'ils comparent à celle obtenue par isotherme d'adsorption à l'azote (Rosenqvist *et al.*, 2002). Trouvant dans ce dernier cas une valeur trois fois plus élevée, ils suggèrent que les particules de leur échantillon s'agrégent : les faces basales étant collées les unes aux autres, cela diminuerait la valeur de l'aire spécifique déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption. On peut raisonnablement supposer que cette différence est plutôt liée à l'hétérogénéité en taille des particules de gibbsite dans leur échantillon (202 ± 61 nm pour le diamètre et $8,5 \pm 6,1$ nm pour l'épaisseur) et donc que le calcul des aires spécifiques à partir des dimensions moyennes des particules n'a aucun sens dans ce cas précis.

III.3.2. Prise en compte de l'hétérogénéité en taille (procédure a2)

La procédure *a1* précédente n'est pas satisfaisante car elle ne tient pas compte de l'hétérogénéité de l'échantillon. Pour résoudre ce problème, une autre procédure (notée *a2*) a été mise en place pour prendre en compte la distribution en taille des particules, tout en considérant que la géométrie des particules est parfaitement hexagonale (Figure II. 13). Les aires latérales et basales (en m²) et la masse (en g) de chacune des particules sont donc calculées individuellement d'après le diamètre D^i et la hauteur z_{seuil}^i et des équations correspondantes de la Figure II. 13. Les valeurs moyennes (notées $\bar{x}$) et moyennes pondérées (notées $\langle x \rangle_m$) des aires spécifiques sont calculées à partir des équations [II. 7] et [II. 8] :

$$[\text{II. 7}] \langle \text{ASL} \rangle_m = \frac{\sum_i^N m^i A_{\text{latérale}}^i}{\sum_i^N m^i} \text{ et } \overline{\text{ASL}} = \frac{1}{N} \times \sum_i^N m^i A_{\text{latérale}}^i$$

$$[II. 8] <ASB>_m = \frac{\sum_i^N m^i A_{basale}^i}{\sum_i^N m^i} \text{ et } \overline{ASB} = \frac{1}{N} \times \sum_i^N m^i A_{basale}^i$$

On notera que les expressions moyennes en nombre et moyennes pondérées seront équivalentes si et seulement si les termes A^i et m^i peuvent être considérés comme identiques pour toutes les particules (cas d'un échantillon parfaitement homogène), c'est-à-dire que :

$$\overline{A^i} = A^i \text{ et } \overline{m^i} = m^i.$$

		ASL	ASB	AST
isothermes Kr, infrarouge*		1,5	2,5	4,0
a2	nombre	3,3 (+ 120%)	8,6 (+244 %)	11,9 (297%)
	masse	0,9 (-40%)	1,9 (-24 %)	2,8 (-30%)

Tableau II. 5 : valeurs des aires spécifiques latérales ASL, basales ASB et totales AST (en m²/g). Les % entre parenthèses sont les écarts aux valeurs globales mesurées par isothermes d'adsorption au Kr. L'indication "nombre" indique une moyenne en nombre, l'indication "masse" indique une moyenne pondérée, calculées d'après les équations [II. 7] (ASL) et [II. 8] (ASB). * (Phambu *et al.*, 2000).

Les valeurs de ces différentes moyennes sont présentées dans le Tableau II. 5. Les valeurs moyennes en nombre restent complètement aberrantes, confirmant l'hétérogénéité en taille de l'échantillon. En revanche, les valeurs moyennes pondérées sont acceptables par rapport à la procédure *a1*, bien qu'un peu faibles pour reproduire les résultats obtenus par isothermes d'adsorption au Kr (-24 à -40 % des valeurs globales). Ceci est probablement dû au fait que les particules ne sont pas parfaitement hexagonales ou à une mauvaise prise en compte de la rugosité des faces basales et latérales.

III.3.3. Prise en compte des hétérogénéités morphologiques (procédure a3)

Afin de tenir compte de la possibilité d'avoir des particules présentant une face basale non hexagonale, on calcule les aires spécifiques selon une troisième procédure (notée *a3*) : dans ce cas, aucune hypothèse n'est faite quant à la géométrie de la surface occupée sur l'image par la particule. Les aires spécifiques individuelles des particules sont donc calculées à partir de l'aire de cette surface $A_{z \text{ seuil}}^i$ et de son périmètre $P_{z \text{ seuil}}^i$ (équations [II. 9], [II. 10] et

[II. 11]). Ce type d'approche nécessite de connaître pour une même particule à la fois son périmètre et son épaisseur, ce qui ne peut être obtenu qu'à partir d'images AFM et non d'images MEB.

Les aires spécifiques latérales, basales et totales moyennes et moyennes pondérées sont obtenues respectivement par les équations [II. 7] et [II. 8]. Cependant, on suppose toujours que les faces latérales sont orthogonales aux faces basales et que ces dernières sont parfaitement lisses.

$$[II. 9] \quad m_i^a = z_{\text{seuil}} \times A_{z_{\text{seuil}}} \times \rho$$

$$[II. 10] \quad ASL_i^a = \frac{z_{\text{seuil}}^i \times P_{z_{\text{seuil}}}^i}{z_{\text{seuil}}^i \times A_{z_{\text{seuil}}}^i \times \rho} = \frac{P_{z_{\text{seuil}}}^i}{A_{z_{\text{seuil}}}^i \times \rho}$$

$$[II. 11] \quad ASB_i^a = \frac{2 \times A_{z_{\text{seuil}}}^i}{z_{\text{seuil}}^i \times A_{z_{\text{seuil}}}^i \times \rho} = \frac{2}{z_{\text{seuil}}^i \times \rho}$$

		ASL	ASB	AST
isothermes Kr, infrarouge*		1,5	2,5	4,0
a3	nombre	3,8 (+153%)	8,6 (+244%)	12,4 (+210%)
	masse	1,0 (-33%)	1,9 (-24%)	2,9 (-27 %)

Tableau II. 6 : valeurs des aires spécifiques latérales ASL, basales ASB et totales AST (en m²/g). Les % entre parenthèses sont les écarts aux valeurs globales mesurées par isothermes d'adsorption au Kr. L'indication "nombre" indique une moyenne en nombre, l'indication "masse" indique une moyenne pondérée, calculées d'après les équations [II. 7] (ASL) et [II. 8] (ASB). * (Phambu *et al.*, 2000).

De même que précédemment, les valeurs moyennes (ligne "nombre") sont aberrantes, puisque l'échantillon présente une grande dispersion en taille. Les valeurs des aires spécifiques moyennes pondérées sont très légèrement meilleures que celles obtenues au calcul précédent, mais toujours inférieures aux valeurs globales obtenues par isotherme d'adsorption (-24 à -33 %). Ainsi, la morphologie des particules doit être proche d'une géométrie hexagonale comme cela a été supposé. La valeur de l'aire spécifique latérale est cependant

légèrement supérieure à celle calculée précédemment (procédure *a2*) et donc plus proche de la valeur réelle.

Cependant, on reste très en dessous des valeurs moyennes fournies par les isothermes d'adsorption au Kr. On effectue alors un dernier type de calcul qui permet de tenir compte de l'hypothèse formulée précédemment, c'est-à-dire de la présence éventuelle de microtopographie sur les faces basales et latérales.

III.3.4. Prise en compte de la microtopographie (procédure *b*)

Cette quatrième procédure (notée *b*) permet de ne faire aucune hypothèse préalable quant à la géométrie des particules. Elle tient compte d'une éventuelle microtopographie sur les faces basales et latérales. Elle correspond à la procédure décrite par Bickmore *et al.* pour le calcul des aires spécifiques de kaolinite (Bickmore *et al.*, 2002). Dans ce cas, la moitié inférieure de la particule est considérée comme l'image dans un miroir de la moitié supérieure. Cette dernière est analysée en réalisant *j* tranches d'une épaisseur $z_{\max}/2j$ pour lesquelles on mesure le périmètre P_j et l'aire A_j (Figure II. 14). L'aire basale (représentée par des traits noirs sur la Figure II. 14) est simplement égale à deux fois l'aire $A_{j=1}$ de la tranche située à $z_{\max}/2$. Les aires spécifiques latérale ASL_i et basale ASB_i de chaque particule sont calculées respectivement d'après les équations [II. 12] et [II. 13].

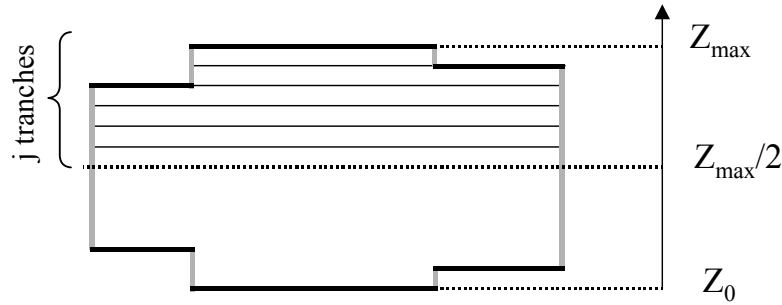


Figure II. 14 : schématisation d'une particule de gibbsite présentant une microtopographie sur les faces basales.

$$[II. 12] \quad ASL_i^b = \frac{\sum_{j = z_{\max}/2}^{z_{\max}} ((z_{j+1} - z_j) \times P_j)}{\sum_{j = z_{\max}/2}^{z_{\max}} ((z_{j+1} - z_j) \times A_j \times \rho)}$$

$$[\text{II. 13}] \text{ASB}_i^b = \frac{A_{z_{\max}/2}}{\sum_{j = z_{\max}/2}^{z_{\max}} ((z_{j+1} - z_j) \times A_j \times \rho)}$$

		ASL	ASB	AST
isothermes Kr, infrarouge*		1,5	2,5	4,0
b	nombre	4,5 (+200%)	14,6 (+484%)	19,1 (+377%)
	masse	1,4 (-6%)	3,1 (+24%)	4,5 (+12%)

Tableau II. 7 : valeurs des aires spécifiques latérales ASL, basales ASB et totales AST (en m²/g). Les % entre parenthèses sont les écarts aux valeurs globales mesurées par isothermes d'adsorption au Kr. L'indication "nombre" indique une moyenne en nombre, l'indication "masse" indique une moyenne pondérée, calculées d'après les équations [II. 7] (ASL) et [II. 8] (ASB). * (Phambu *et al.*, 2000)

Les valeurs moyennes (en nombre) obtenues par cette méthode plus générale sont toujours très mauvaises, mais les valeurs moyennes pondérées sont en bon accord avec les mesures obtenues par les isothermes au Kr (Tableau II. 7). En particulier, la valeur moyenne pondérée de l'aire spécifique latérale est nettement améliorée (-6 %). En revanche, l'aire basale est surestimée (+24 %). Cela peut provenir du fait que, contrairement à ce qui a été réalisé par Bickmore *et al.*, aucune procédure de déconvolution de l'image n'a été utilisée pour s'affranchir des effets liés à l'interaction pointe-échantillon (Bickmore *et al.*, 2002). Lors des procédures précédentes (*a1*, *a2* et *a3*), ceux-ci étaient "corrigés" par l'utilisation des dimensions des particules à une hauteur-seuil. Ici (procédure *b*), les effets de convolution sont simplement limités par le fait que l'on élimine pour le calcul la partie inférieure de la particule qui présente la plus forte convolution géométrique de la pointe sur les faces latérales (Figure II. 9 page 51).

III.3.5. Description de l'hétérogénéité morphologique de l'échantillon.

Les valeurs d'aires spécifiques latérales et totales obtenues par les différentes procédures sont présentées sur la Figure II. 15, ainsi que la valeur du facteur de forme ASL/ASB. Une ligne indique la valeur mesurée par isotherme d'adsorption au krypton. Les

différences très importantes systématiquement observées entre les valeurs moyennes et moyennes pondérées soulignent la forte dispersion en taille des particules dans l'échantillon.

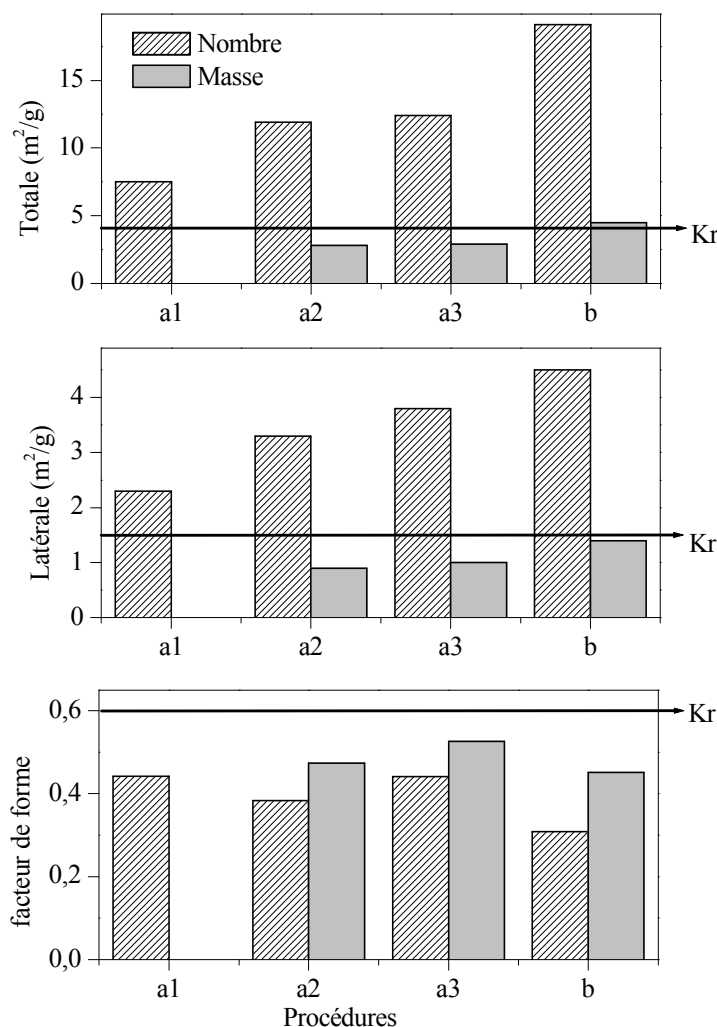


Figure II. 15 : valeurs des aires spécifiques latérales ASL et totales AST (en m^2/g) et du facteur de forme ASL/ASB selon la procédure de calcul. L'indication "nombre" indique une moyenne calculée à partir de l'équation [II. 5] ; l'indication "masse" indique une moyenne pondérée calculée d'après les équations [II. 7] et [II. 8]. Kr : valeur obtenue à partir d'une isotherme d'adsorption au Kr à 77 K.

Par ailleurs, l'hétérogénéité de l'échantillon ne réside quasiment que dans la taille des particules. En effet, d'un point de vue morphologique, toutes les particules sont hexagonales ou pseudo-hexagonales puisque les résultats obtenus par les procédures *a2* et *a3* sont très similaires et proches des valeurs globales. Le facteur de forme est à peu près identique dans tous les cas, qu'il soit calculé à partir d'une moyenne en nombre ou pondérée, ce qui est caractéristique d'une dimension homogène : toutes les particules de l'échantillon présentent

environ une même proportion d'aire latérale, quelque soit leur taille. Cependant, il est probable que les particules présentent une légère microtopographie sur les faces basales car les résultats obtenus par la procédure *b* sont également proches des valeurs globales (Kr) comparés aux valeurs obtenues aux approches précédentes. En revanche, cette méthode surestime le facteur de forme par rapport à la valeur déterminée à partir des isothermes d'adsorption de Kr. Cette comparaison confirme ainsi l'idée d'une analyse statistique satisfaisante malgré un nombre de particules analysées très faible (72).

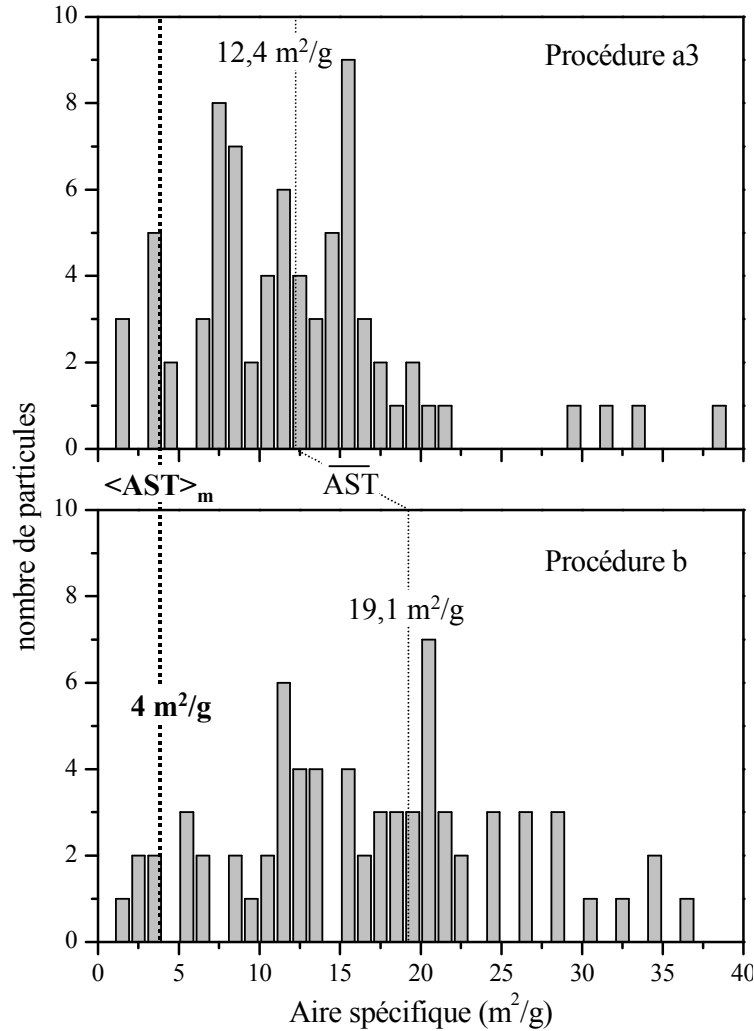


Figure II. 16 : histogramme en nombre des aires spécifiques totales individuelles des 72 particules de gibbsite d'après l'analyse des images AFM, selon la procédure de calcul. $\langle AST \rangle_m$: aire spécifique totale moyenne pondérée ; $\overline{AST}$: aire spécifique totale moyenne en nombre.

La Figure II. 16 permet la comparaison des distributions des aires spécifiques totales individuelles en fonction de la procédure de calcul *b* ou *a3*, c'est-à-dire en considérant ou non

la présence éventuelle de microtopographie. La distribution est très étendue, de 1,6 à 38,8 m²/g dans les deux cas. Plus de 90% des particules ont une surface spécifique totale supérieure à 4 m²/g, l'aire spécifique totale moyenne déterminée à partir des isothermes d'adsorption de Kr. Cependant, elle paraît plus dispersée et plus étendue vers les grandes valeurs d'aire spécifique dans le cas *b*. Malgré cela, les valeurs moyennes pondérées obtenues par les deux procédures sont assez proches (Tableau II. 6 et Tableau II. 7), mais ne semblent pas du tout représentatives, à première vue, d'une même distribution des aires spécifiques individuelles.

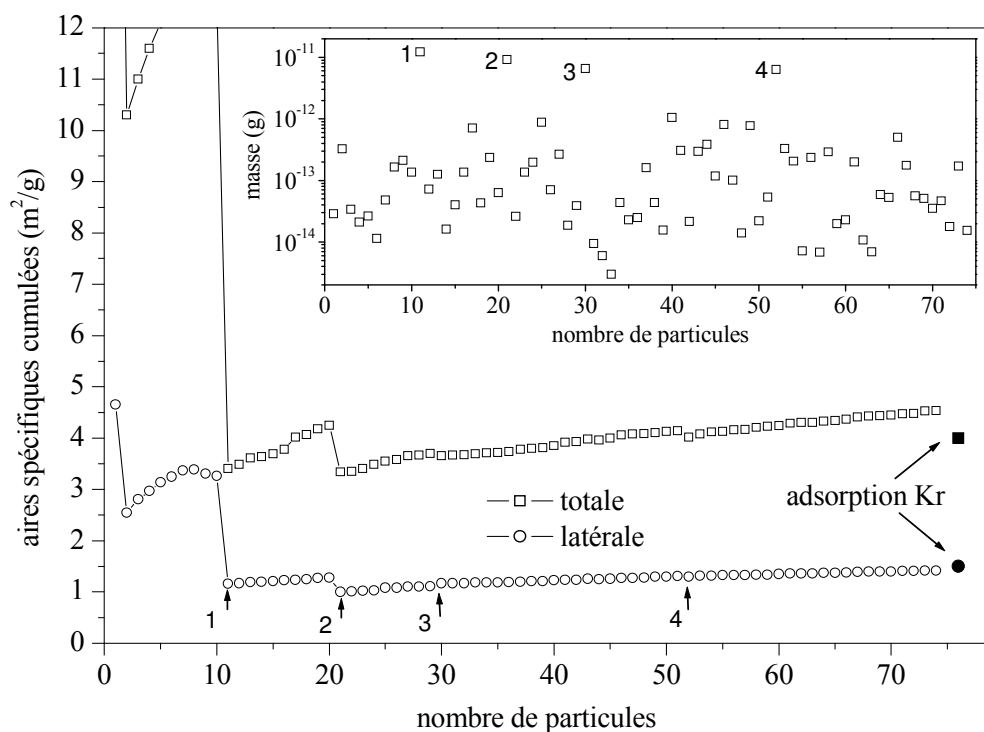


Figure II. 17 : évolution des aires spécifiques totale et latérale cumulée de l'échantillon de gibbsite en fonction du nombre de particules analysées aléatoirement à partir des images AFM selon la procédure b. Les particules numérotées sont celles dont la masse est la plus importante. Graphique inséré : masse des particules dans l'ordre dans lequel elles sont introduites dans le calcul (échelle log).

Il apparaît en effet que la valeur de l'aire spécifique est dominée par l'aire spécifique individuelle de quelques particules plus grosses (catégorie C sur la Figure II. 12 page 54). Afin de vérifier cette hypothèse, les valeurs des aires spécifiques latérales et totales sont calculées en fonction du nombre de particules intervenant dans le calcul des valeurs moyennes (Figure II. 17). Les particules sont introduites aléatoirement dans le calcul. On constate que les valeurs des aires spécifiques ne varient quasiment plus au-delà de 30 particules et qu'elles

sont imposées par quelques particules dont la masse est de 10 à 100 fois supérieure à celle de la majorité des particules de l'échantillon. Cette domination des aires spécifiques par un nombre très faible de particules explique les très grandes différences observées entre un calcul moyen en nombre et un calcul moyenné par la masse.

IV. Conclusion

Afin d'étudier par la suite les propriétés physico-chimiques de l'interface gibbsite - solution aqueuse, il est nécessaire de disposer d'échantillons dont on connaît et dont on maîtrise parfaitement les différentes caractéristiques : taille, morphologie, structure et composition du solide. Dans le cas de la gibbsite particulièrement, il est indispensable de connaître avec exactitude la proportion relative des différentes faces cristallines, puisque la nature et donc la réactivité des sites de surface présents sur les faces basales et latérales sont supposées différentes.

Nous avons dans un premier temps déterminé des conditions de synthèse conduisant à l'obtention d'échantillons de gibbsite de morphologie macroscopique maîtrisée et connue, tout en conservant une bonne qualité en terme de composition chimique. Cependant, le mode de synthèse choisi (vieillessement d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium) induit une hétérogénéité morphologique microscopique au sein de l'échantillon en raison de l'évolution des conditions thermodynamiques au cours de la synthèse. La seule mesure macroscopique moyenne des aires spécifiques latérales, basales et totales à partir des isothermes d'adsorption au Kr devient alors insuffisante pour décrire la complexité morphologique de l'échantillon.

La Microscopie à Force Atomique, calibrée sur des mesures faites à partir d'images MEB, s'est révélée être une technique tout à fait adaptée pour décrire ces différentes hétérogénéités morphologiques. Ainsi, les échantillons de gibbsite tels que nous les synthétisons sont composés de trois classes distinctes de particules du point de vue de leur taille. Cependant, les cristaux présentent à toutes les échelles une morphologie hexagonale ou pseudo-hexagonale plate et une proportion d'aire latérale et basale constante.

On peut alors s'interroger sur le sens de l'utilisation d'une valeur moyenne de la surface spécifique des échantillons pour la description d'une réactivité d'un solide en suspension :

- Comment tenir compte des hétérogénéités microscopiques de l'échantillon ?
- Quelles en seront les conséquences sur la réactivité à l'échelle macroscopique ?

- Le comportement de particules d'une centaine de nanomètre de diamètre est-il le même que celui de particules atteignant plusieurs microns ? Quelle valeur moyenne faut-il alors choisir pour représenter l'échantillon ?
- Lors de l'utilisation de modèles de complexation de surface, comment déterminer la quantité de sites réactifs ?

Chapitre III

*Identification spectrale de groupements
caractéristiques de faces cristallines par spectrométrie
de vibration.*

Hétérogénéité structurale des sites de surface.

I. Caractérisation des sites de surface par spectrométrie infrarouge.....	69
<i>I.1. Signature spectrale des sites de surface des faces latérales ex situ.....</i>	<i>69</i>
<i>I.2. Déformations Al-O-H des sites de surface</i>	<i>75</i>
I.2.1. Adsorption d'acide linoléique	75
I.2.2. Gibbsite en suspension dans l'eau	77
<i>I.3. Application : comportement des sites de surface en fonction du pH</i>	<i>81</i>
II. Interprétation approfondie des spectres de vibration. Conséquences structurales.	87
<i>II.1. Symétrie et modes de vibrations des OH.....</i>	<i>87</i>
<i>II.2. Spectres de vibration d'élongation des OH de volume de la gibbsite.....</i>	<i>90</i>
<i>II.3. Position des atomes d'hydrogène dans la maille.....</i>	<i>94</i>
II.3.1. Orientation des liaisons O-H	94
II.3.2. Longueurs des liaisons OH.....	98
II.3.2.1. Attribution du spectre infrarouge - région des vibrations d'élongation O-H.....	98
II.3.2.2. Estimation des longueurs des liaisons O-H.....	101
<i>II.4. Approche prospective : simulation des spectres infrarouge et Raman</i>	<i>102</i>
II.4.1. Principe de la simulation des spectres infrarouge et Raman.....	102
II.4.2. Spectre infrarouge	104
II.4.3. Spectre Raman.....	106
II.4.4. Les groupements OH dans la maille de gibbsite.....	107
III. Conclusion	108

La réactivité globale des oxydes observée en solution est le résultat de nombreux processus se déroulant localement à l'interface oxyde-solution. Afin de pouvoir représenter un comportement macroscopique à l'aide de mécanismes à l'échelle microscopique ou moléculaire, il est nécessaire de connaître le plus précisément possible la structure et la nature des sites de surface exposés par les particules en suspension. Le plus souvent, la composition de la surface est déterminée par extrapolation de la structure cristallographique du volume, en tenant compte des faces cristallines exposées majoritairement. Cependant, il est bien connu que cette méthode fondée généralement sur des résultats de diffraction des rayons X ne permet pas une représentation réaliste de la surface. De plus, les données fournies par DRX sont insuffisantes pour déterminer avec précision les positions des atomes d'hydrogène, paramètres essentiels à la mesure des distances O-H utilisées notamment dans les modèles de complexation de surface de type MUSIC.

L'existence de signaux de vibration relatifs aux espèces présentes en surface est mise à profit pour essayer d'améliorer la connaissance des caractéristiques physico-chimiques des sites de surface, en particulier leur comportement en milieu aqueux. Par ailleurs, une analyse approfondie des modes de vibration d'élongation des OH de la gibbsite est effectuée grâce aux spectrométries de vibration infrarouge et Raman. L'objectif est d'obtenir des informations précises sur les groupements OH du volume et de la surface, telles que les longueurs de liaison, leurs orientations, les interactions entre groupements... pour pouvoir par la suite aider à la compréhension de la réactivité globale de la gibbsite à l'aide de données structurales à l'échelle moléculaire.

J. Caractérisation des sites de surface par spectrométrie infrarouge

J.1. Signature spectrale des sites de surface des faces latérales ex situ

Des études précédentes effectuées au laboratoire ont permis de mettre en évidence l'existence d'une relation entre l'aire spécifique latérale, mesurée à partir d'une isotherme d'adsorption au Kr à 77 K, et l'intensité intégrée de la composante d'absorption située à environ 3460 cm^{-1} sur le spectre infrarouge en transmission de pastilles de gibbsite diluée dans KBr (Phambu, 1996 ; Phambu *et al.*, 2000 ; Rinnert, 2001). Dans la continuité de ces travaux nous avons cherché à savoir si ces signaux spectraux pouvaient être suivis *in situ*, c'est-à-dire quand le solide minéral est en équilibre avec une solution aqueuse. Pour parvenir expérimentalement à ce type d'approche *in situ*, seule la technique de Réflection Totale

Atténuée (ATR) en spectroscopie d'absorption infrarouge paraît adaptée. Il est donc nécessaire de s'assurer au préalable que la corrélation observée à partir de spectres de transmission reste valable pour les spectres obtenus en ATR, avec des poudres non diluées dans une matrice de type KBr.

La Figure III. 1 présente les spectres infrarouge en mode ATR d'échantillons de gibbsite de type G21 et G25 dans la zone des vibrations d'élongation OH. Ces deux échantillons ont respectivement une aire spécifique latérale de 2 et 1,75 m²/g et contiennent 11 et 7 % de bayerite.

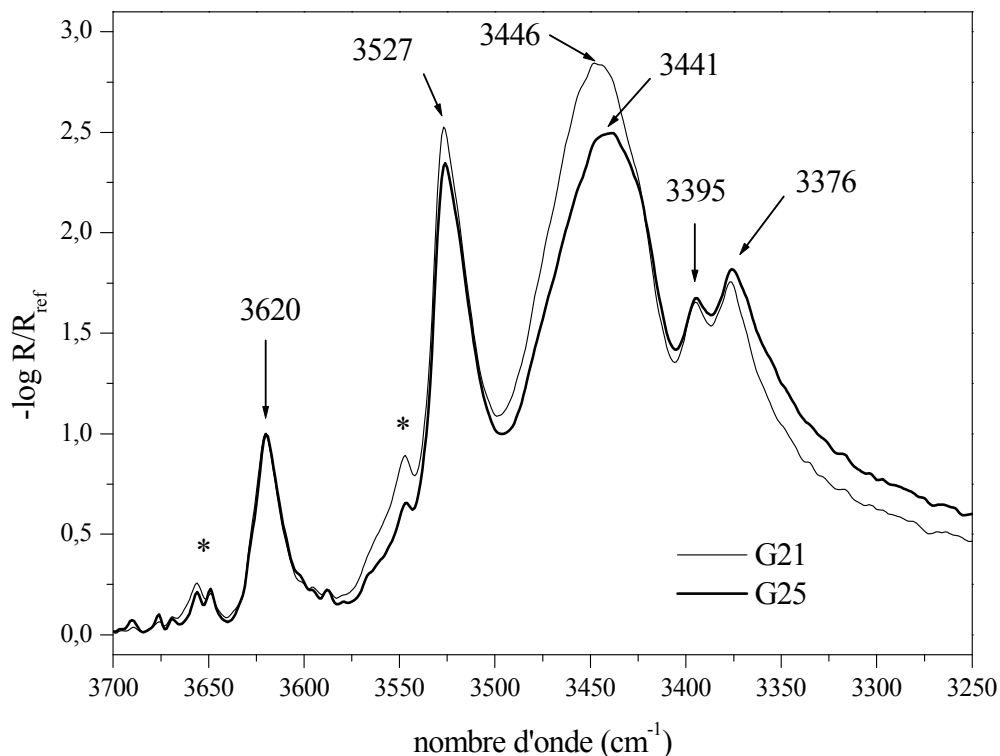


Figure III. 1 : spectres infrarouge en mode ATR de gibbsites de type G21 et G25 normés à 3620 cm⁻¹. * : bayerite.

On observe sur ces spectres les 5 bandes caractéristiques des spectres de la phase gibbsite à 3620, 3527, 3446-3441, 3395 et 3376 cm⁻¹, ainsi que deux pics de bayerite à 3653 et 3547 cm⁻¹. Les signaux caractéristiques de la phase bayerite sur le spectre de G25 sont moins intenses que sur celui de G21, reflétant les valeurs de 11 et 7% mesurées précédemment (cf. chapitre II). La comparaison entre les deux spectres des échantillons G21 et G25 montre également que le massif vers 3450 est à la fois moins intense et possède un maximum à plus bas nombre d'onde pour la gibbsite de type G25. En accord avec ce qui a été obtenu dans les travaux précédents, cette différence entre les deux spectres est due

essentiellement à une composante vers 3459 cm^{-1} plus présente sur le spectre de G21. Ainsi cette composante additionnée aux signaux communs et caractéristiques de la phase gibbsite donne l'impression d'un massif qui augmente en intensité et en nombre d'onde. Ce signal à 3459 cm^{-1} a été corrélé précédemment à l'aire spécifique latérale exposée par l'échantillon de gibbsite (Phambu *et al.*, 2000).

Afin de pouvoir extraire proprement ce signal potentiellement proportionnel à l'aire de la surface latérale, il est nécessaire de décomposer les spectres collectés en mode ATR. Cette décomposition est fondée sur les précédents travaux, réalisés entre autres au laboratoire, sur les phases gibbsite et bayerite (Phambu, 1996 ; Phambu *et al.*, 2000 ; Rinnert, 2001 ; Wang et Johnston, 2000). On atteint ainsi un total de 13 pics (6 relatifs à la phase gibbsite, 1 à sa surface, 5 à la bayerite et 1 à l'eau). Chaque pic est une lorentzienne décrite par trois paramètres : position, largeur à mi-hauteur et intensité. Le nombre de paramètres permettant la description du spectre est donc très élevé : $13 \times 3 = 39$!

	position (cm^{-1})	largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	contraintes	attribution
1	3328-3338	150	libre	eau
2	3375	33	2,46 x (13)	gibbsite OH ₅
3	3395	12	0,48 x (13)	gibbsite OH ₃
4	3422	20	3,71 x (10)	bayerite
5	3439	35	3,69 x (13)	gibbsite OH ₆
6	3459	45	libre	gibbsite OH de surface
7	3483	30	2,82 x (10)	bayerite
8	3514	20	0,57 x (13)	gibbsite OH ₄
9	3525	21	3,19 x (13)	gibbsite OH ₂
10	3548	10	libre	bayerite
11	3557	35	0,62 x (10)	bayerite
12	3619	18	libre	gibbsite OH ₁
13	3657	14	0,62 x (10)	bayerite

Tableau III. 1 : tableau des paramètres de décomposition des spectres infrarouge dans la région des vibrations d'élongation O-H. Numérotation des OH d'après (Saalfeld et Wedde, 1974) et reprise par (Wang et Johnston, 2000). Les contraintes indiquent les liens des aires intégrées avec celles des pics n° 10 (bayerite) et 12 (gibbsite).

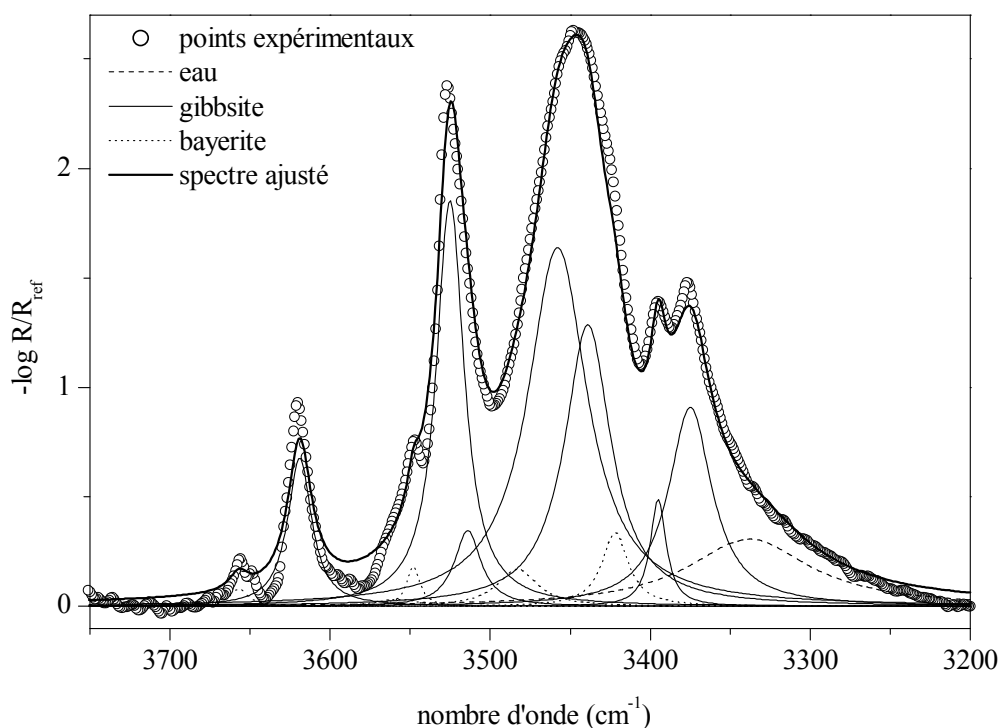


Figure III. 2 : décomposition du spectre infrarouge ATR de la gibbsite G21

Il serait déraisonnable d'essayer d'ajuster le spectre en faisant varier librement l'ensemble de ces paramètres, d'autant plus qu'ils ne sont pas tous indépendants les uns des autres. Par exemple, les intensités des 6 pics relatifs à la phase gibbsite sont corrélées entre elles : elles doivent évoluer dans le même sens. Nous avons donc établi des contraintes pour limiter le nombre de paramètres à optimiser pour ajuster au mieux notre décomposition. Ainsi, les positions et les largeurs à mi-hauteur ont été déterminées par ajustements successifs en prenant pour valeurs initiales celles estimées par Phambu *et al.* (2000). De même, les intensités relatives des différentes composantes sont fixées d'après les résultats obtenus par Rinnert (Rinnert, 2001). Cette procédure nous a permis de limiter le nombre de paramètres variables à 5 : la position et l'intensité du signal de l'eau, l'intensité du signal de surface et les intensités d'un pic de gibbsite et d'un pic de bayerite (Tableau III. 1). Un exemple de résultat de décomposition est présenté sur la Figure III. 2.

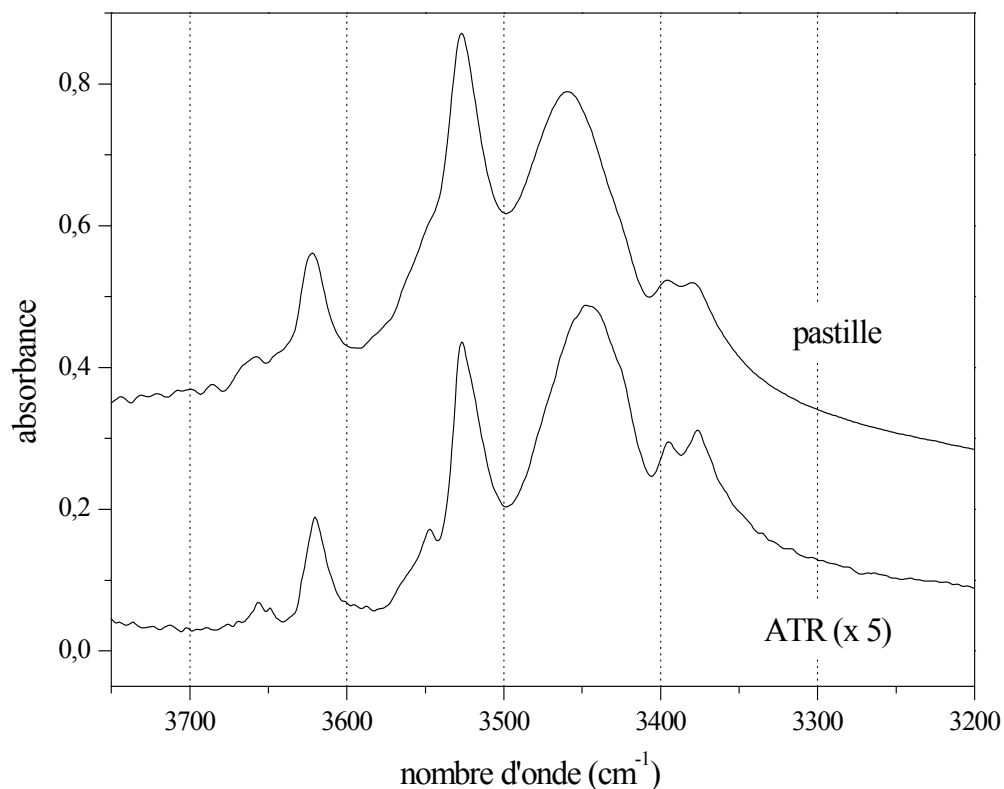


Figure III. 3 : spectres d'un échantillon de gibbsite G21 obtenus à partir d'une pastille à 0,1% en masse dans KBr et pur en mode ATR avec un accessoire équipé d'un cristal de diamant (x 5).

Un exemple de spectres d'un même échantillon de gibbsite, enregistrés à partir d'une pastille de KBr en mode transmission et en mode ATR à l'aide de l'accessoire ATR équipé d'un cristal diamant à fort indice de réfraction, sont présentés sur la Figure III. 3. Bien qu'il soit beaucoup moins intense, le spectre ATR apparaît mieux résolu, avec des pics plus fins. En dehors de la bande autour de 3450 cm^{-1} , les signaux sont aux mêmes positions en nombres d'onde, avec des intensités relatives identiques entre les deux spectres. La variation d'intensité de la bande autour de 3450 cm^{-1} pourrait être due à un changement de profil de bandes d'absorption dues à l'eau, situées vers $3200\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ en mode ATR, contre un massif centré à 3500 cm^{-1} en mode transmission à travers une pastille KBr, provoquant un déplacement de quelques cm^{-1} . En fait, il est fort probable que ces différences sont dues à l'effet de « matrice de pastillage » en bromure de potassium. Celle-ci contient de l'eau physisorbée et différente de celle éventuellement présente à la surface du minéral qui déforme alors le spectre et/ou qui, par suite de l'effet de pastillage (30MPa), crée des interactions fortes entre les ions potassium ou bromure et les groupes hydroxyles de surface de la gibbsite. Par conséquent, il est nécessaire de tester si la proportionnalité entre l'aire du signal à 3459 cm^{-1} et l'aire spécifique

latérale observée dans le cas des pastilles, peut être transposable à l'aire du signal enregistré en mode réflexion totale atténuée.

Les résultats des décompositions d'un grand nombre d'échantillons d'aires spécifiques latérales différentes sont présentés sur la Figure III. 4 qui montre la correspondance entre l'aire spécifique latérale et l'intensité de la composante à 3459 cm^{-1} obtenue par les deux méthodes, pastilles de KBr (transmission) et ATR.

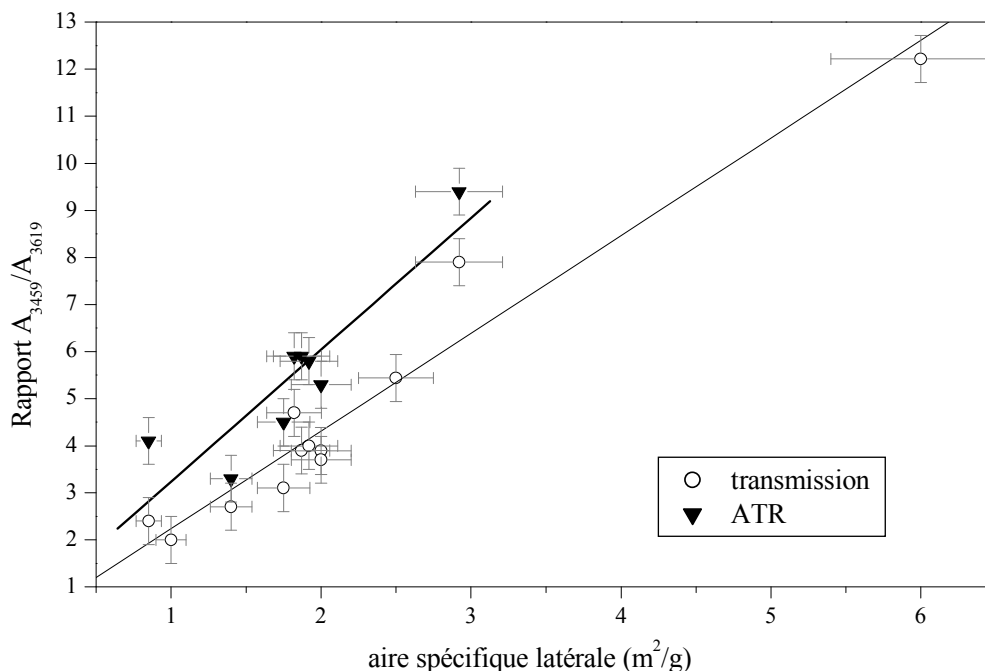


Figure III. 4 : correspondance du rapport des aires intégrées des pics à 3459 et 3619 cm^{-1} pour des spectres infrarouge en transmission obtenus pour des pastilles à $0,1\%$ en masse dans KBr ou en mode ATR de différents échantillons de gibbsite.

Tout comme en transmission, on obtient à partir des spectres ATR une assez bonne corrélation entre l'aire spécifique latérale et l'aire intégrée relative de la composante à 3459 cm^{-1} . Néanmoins, les points obtenus à partir des spectres ATR semblent légèrement plus dispersés, ce qui peut être dû à un plus mauvais rapport signal sur bruit en mode ATR. Cependant, les résultats sont plutôt satisfaisants : l'enregistrement de spectres infrarouge dans la région des vibrations d'élongation O-H permet de mesurer l'aire spécifique latérale de la gibbsite avec une précision de l'ordre de 10% .

On confirme par cette expérience que le pic situé à 3459 cm^{-1} sur les spectres infrarouge de gibbsite correspond bien à une espèce comportant des O-H localisée sur les faces latérales des cristaux. Deux hypothèses sont envisagées pour l'attribution de ce signal :

(i) la vibration d'élongation de groupements OH monocoordinés, présents uniquement sur les faces latérales, la surface générant un champ de force tel qu'il distinguerait ces OH des autres OH de volume par un effet local ou des effets de gradient ; (ii) la vibration d'élongation O-H de molécules d'eau fortement adsorbées sur ces mêmes sites monocoordinés. Afin de pouvoir déterminer laquelle de ces deux hypothèses est la bonne, en ayant toujours pour objectif de caractériser la structure et les propriétés des différents sites de surface de la gibbsite, nous avons comparé les spectres à ceux obtenus dans la zone du spectre correspondant aux vibrations de déformation Al-O-H, cette région spectrale ne comportant de fait que des signaux spécifiques de la phase gibbsite et non de l'eau.

I.2. Déformations Al-O-H des sites de surface

I.2.1. Adsorption d'acide linoléique

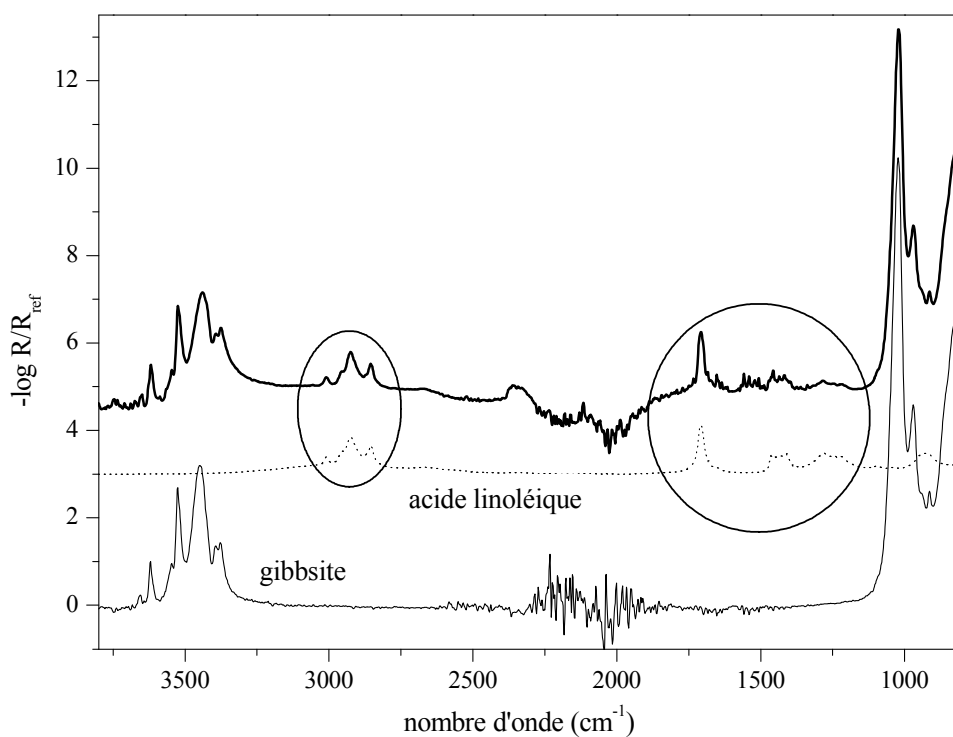


Figure III. 5 : spectres d'un échantillon de gibbsite de type G21 propre (—) et pollué à l'acide linoléique (—), superposés au spectre de l'acide linoléique (···). Les deux spectres de gibbsite sont normés à 3619 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base. Les spectres sont décalés pour une meilleure lisibilité.

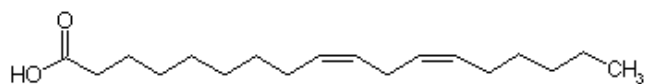


Figure III. 6 : formule semi-développée de l'acide linoléique

L'adsorption d'acide linoléique (Figure III. 6) sur un échantillon de gibbsite a été réalisée fortuitement. La gibbsite a été tassée sur le cristal de diamant d'un accessoire ATR sur lequel il restait quelques traces d'acide linoléique d'une expérience précédente. Le spectre obtenu est présenté sur la Figure III. 5, ainsi que les spectres de l'acide linoléique correspondant et du même échantillon de gibbsite non pollué.

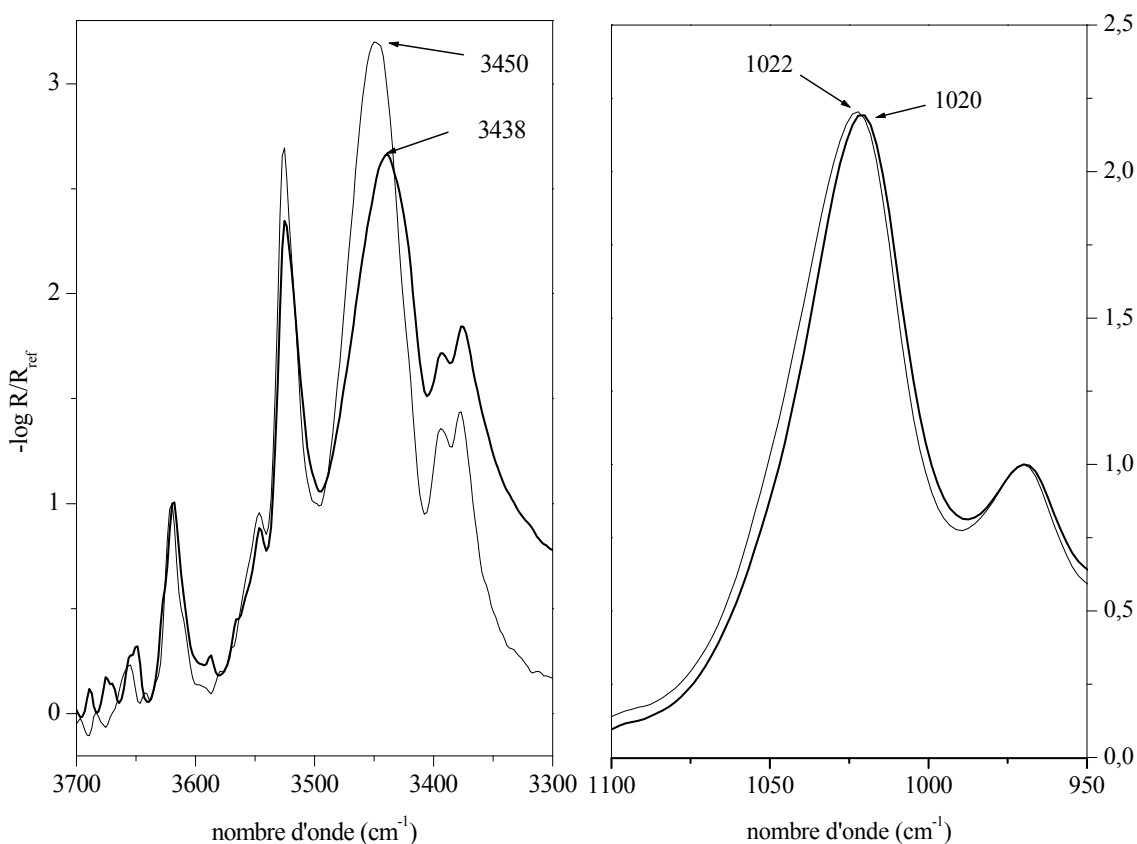


Figure III. 7 : spectre d'un échantillon de gibbsite de type G21, avant (—) et après (---) adsorption d'acide linoléique. Régions des vibrations d'élongation O-H (à gauche, normé à 3619 cm^{-1}) et de déformation Al-O-H (à droite, normé à 970 cm^{-1}).

Le spectre de l'échantillon pollué présente à la fois les signaux de la gibbsite ainsi que ceux de l'acide linoléique. Cependant, il ne s'agit pas uniquement d'une simple addition de ces deux signaux : le spectre du solide pollué est modifié par rapport à celui de l'échantillon propre. On constate en effet un déplacement significatif (de 12 cm^{-1}) vers les bas nombres

d'onde de la bande à 3450 cm^{-1} et un affinement de la bande centrée à 1022 cm^{-1} avec un léger glissement de 2 cm^{-1} (Figure III. 7).

Le déplacement du maximum de la bande de 3450 cm^{-1} à 3438 cm^{-1} correspond à une forte diminution du signal à 3459 cm^{-1} relatif aux espèces présentes sur les faces latérales dans la zone des plus hauts nombres d'onde. Cela montre que l'acide linoléique est bien adsorbé à la surface de la gibbsite. Mais cette observation n'est pas suffisante pour conclure sur l'origine du mode engendrant l'absorption à 3459 cm^{-1} : la diminution du signal peut être due soit à la perturbation des modes de vibration des sites monocoordinés eux-mêmes, soit à la substitution des molécules d'eau adsorbées sur ces sites par les groupements carboxylate.

On observe également un changement à plus bas nombres d'onde, dans la région des déformations Al-O-H : le pic centrée sur 1022 cm^{-1} est déplacée 2 cm^{-1} plus bas après adsorption. Cette modification peut être expliquée par une diminution en intensité ou un déplacement en nombre d'ondes de signaux centrés aux environs de 1025 cm^{-1} . Ces derniers pourraient correspondre aux vibrations de déformations de sites Al-O-H de surface. Une interaction forte entre l'acide linoléique et ces sites de surface perturberait alors les vibrations de déformation des sites Al-O-H de surface.

3.2.2. Gibbsite en suspension dans l'eau

Dans un deuxième temps, nous avons comparé les spectres d'un échantillon de gibbsite en suspension dans l'eau Milli-Q avec le spectre du même échantillon séché. Pour pouvoir conclure sur les types de mode de vibration de groupements relatifs à la surface, les comportements dans la région des vibrations d'élongation O-H sont comparés à ceux mis en évidence au paragraphe précédent lors de l'adsorption d'acide linoléique en surface de la gibbsite, observés à plus bas nombres d'onde, dans la région des vibrations de déformation Al-O-H.

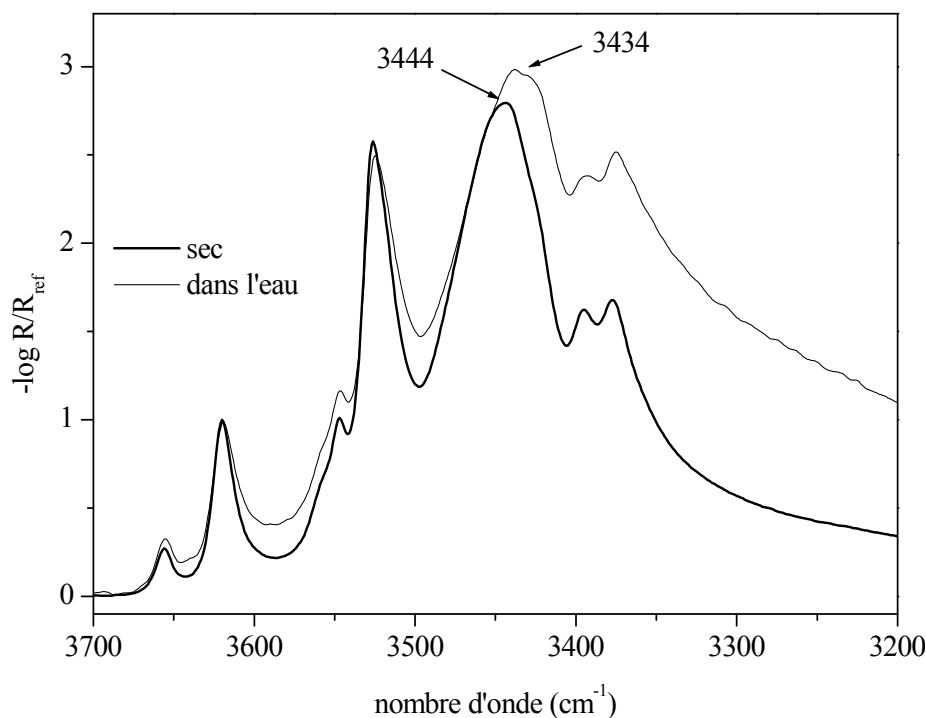


Figure III. 8 : spectres infrarouge en mode ATR normés à 3619 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base d'un échantillon de gibbsite G21 séché et en suspension dans l'eau, région des vibrations d'élongation O-H.

La Figure III. 8 représente la région des vibrations d'élongation O-H. La position des pics correspondant aux vibrations des OH du volume est identique sur les deux spectres, ce qui signifie qu'il n'y a pas de modification de la structure lors de la mise en suspension de la gibbsite dans l'eau. En revanche, on observe un déplacement important de la bande comprenant la composante à 3459 cm^{-1} relative aux faces latérales : le maximum de la bande est situé 10 cm^{-1} plus bas sur le spectre de la suspension. La décomposition de ces deux spectres selon la méthode présentée page 71 facilite la comparaison. Une bande large supplémentaire est cependant ajoutée au spectre de la suspension à 3328 cm^{-1} , correspondant au signal de l'eau de la solution ou présente dans la couche de Stern, caractérisée par une perturbation sur une large gamme spectrale. Les résultats de l'ajustement sont présentés sur la Figure III. 9 pour l'échantillon sec et sur la Figure III. 10 pour la suspension.

L'utilisation de paramètres et contraintes identiques dans la procédure permet de diminuer le nombre de paramètres ajustables (c'est-à-dire à comparer) et de faciliter ainsi la discussion sur ces deux spectres. En revanche, cela a également pour conséquence de diminuer l'adéquation entre le signal expérimental et le résultat de l'ajustement. Néanmoins, on constate que l'ajustement très bon pour le spectre de l'échantillon sec reste d'une qualité

très acceptable pour le spectre de la suspension. Ceci peut également indiquer que l'échantillon de gibbsite n'a pas subi de modification importante en volume.

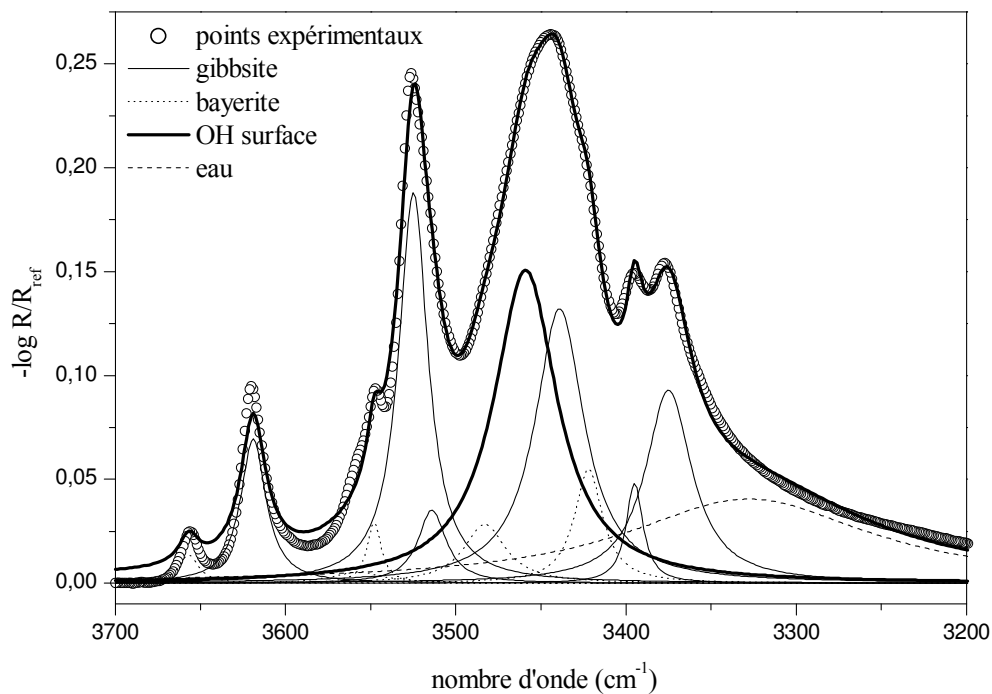


Figure III. 9 : résultat de la décomposition du spectre infrarouge de l'échantillon de gibbsite G21 sec dans la région des vibrations d'élongation O-H.

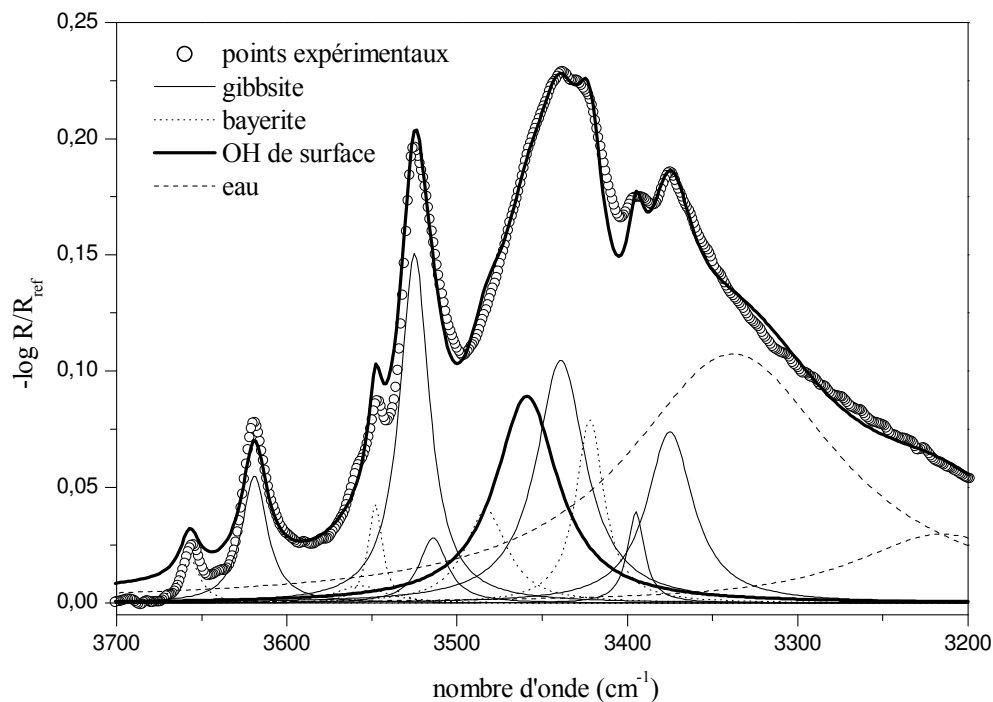


Figure III. 10 : résultat de la décomposition du spectre infrarouge de l'échantillon de gibbsite G21 en suspension dans l'eau dans la région des vibrations d'élongation O-H.

L'aire intégrée de la composante située à 3459 cm^{-1} calculée d'après ces décompositions est de 5,3 relativement au pic à 3619 cm^{-1} pour le solide sec et de seulement 4,0 pour la suspension. L'intensité de ce signal est donc moins intense en présence d'eau qu'à sec. Une première interprétation serait que l'on assiste à la solubilisation d'une espèce présente en surface sur le solide sec. Toutefois une analyse XPS a montré qu'on pouvait éliminer toute possibilité d'avoir des ions sorbés en surface. De plus, le processus inverse de séchage permet de retrouver un spectre à l'identique de l'initial. L'hypothèse la plus probable est alors que ce signal correspond aux vibrations d'élongation de molécules d'eau de structure à la surface et très fortement adsorbées sur les sites des faces latérales, avec des contraintes stériques et électriques locales fortes. En effet, bien que l'échantillon soit dit "sec", le protocole utilisé pour le séchage ne permet certainement pas d'éliminer toute l'eau (séchage une nuit à l'étuve à 50°C). Lorsque l'échantillon de gibbsite est en suspension dans l'eau, cette eau fait partie alors de l'interface solide-solution (espace double couche) et elle devient donc plus eau de « solution » : l'eau est moins structurée, les contraintes en surface diminuent et le signal à 3459 cm^{-1} serait moins intense.

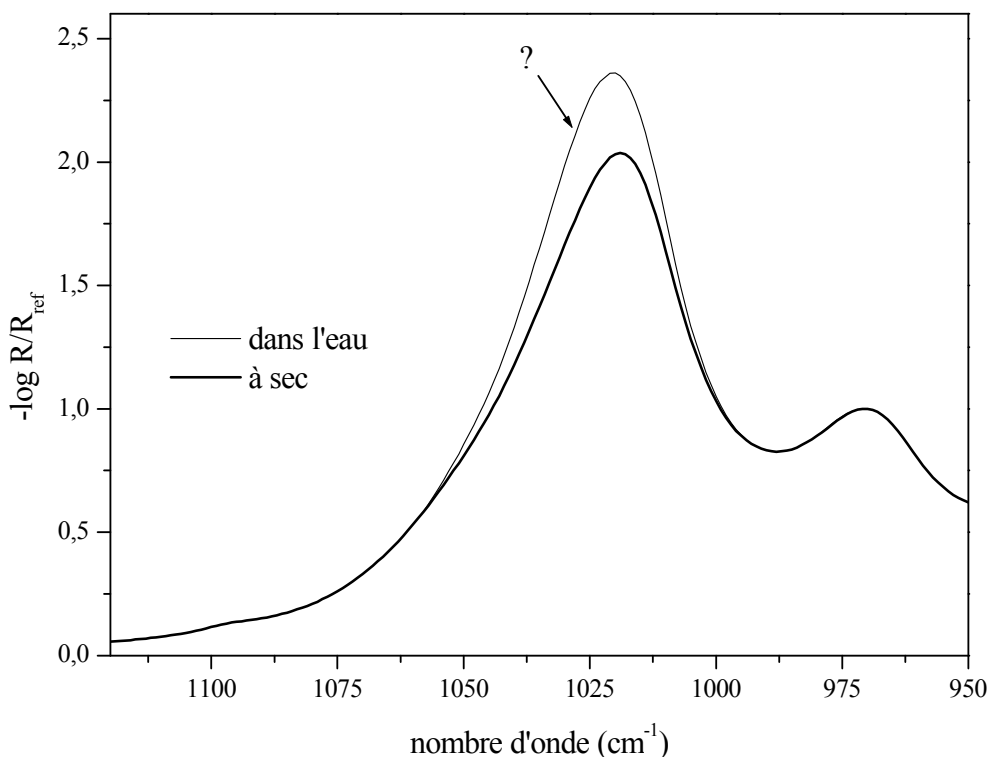


Figure III. 11 : spectres infrarouge d'un échantillon de gibbsite G21 sec et dans l'eau dans la région des vibrations de déformation Al-O-H. Les spectres sont normés à 970 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base.

Des modifications sont également observées aux plus bas nombres d'onde, dans la région correspondant aux vibrations de déformation Al-O-H, autour de 1020 cm^{-1} . La Figure III. 11 présente les spectres de la gibbsite sèche et en suspension dans l'eau dans cette région spectrale. Il semble raisonnable qu'un signal supplémentaire apparaît aux environs de 1025 cm^{-1} quand la gibbsite est en suspension dans l'eau. Ce comportement présente une tendance en nombre d'onde inverse de ce qui est observé à plus haut nombre d'onde dans le domaine des élongations : le nombre d'onde de la vibration autour de 1020 cm^{-1} augmente lors de la mise en suspension dans l'eau alors que celui situé autour de 3450 cm^{-1} diminue. La vibration à 1025 cm^{-1} est attribuable à un mode de déformation des groupements Al-O-H de surface (situés sur les faces basales et/ou latérales) qui serait perturbé différemment entre les deux états sec et en équilibre avec la solution. Lorsque la gibbsite est en suspension, l'eau est moins structurée, les sites de surface seraient plus "libres" et l'intensité de la composante augmenterait. Cependant, la variation du signal est moins prononcée que celle observée à 3459 cm^{-1} .

Ainsi, nous avons identifié sur les spectres infrarouge de la gibbsite deux signaux spécifiques de la surface :

- un signal à 3459 cm^{-1} , que nous avons attribué aux vibrations d'élongations des molécules d'eau fortement adsorbées sur les sites des faces latérales ;
- un signal autour de 1025 cm^{-1} , attribué aux vibrations de déformation de sites Al-O-H situés à l'interface solide-solution mais qui peuvent être sur les faces latérales et/ou basales.

Ces signaux relatifs à des sites de surface devraient être sensibles aux variations de comportement de la surface des particules de gibbsite en suspension en milieu aqueux, par exemple en fonction du pH ou de la force ionique.

I.3. Application : comportement des sites de surface en fonction du pH

A l'aide du montage présenté en annexe D, on enregistre le spectre d'une suspension de gibbsite en fonction du pH, en suivant une courbe de titrage potentiométrique classique. La Figure III. 12 présente les courbes de titrage du blanc (solution seule) et de la suspension de gibbsite. Ces courbes sont similaires à celles obtenues lors des titrages classiques, dont nous discuterons le profil et les comportements au chapitre suivant, ~~vis-vis-à-vis~~ de la force ionique par exemple, ~~au chapitre suivant~~.

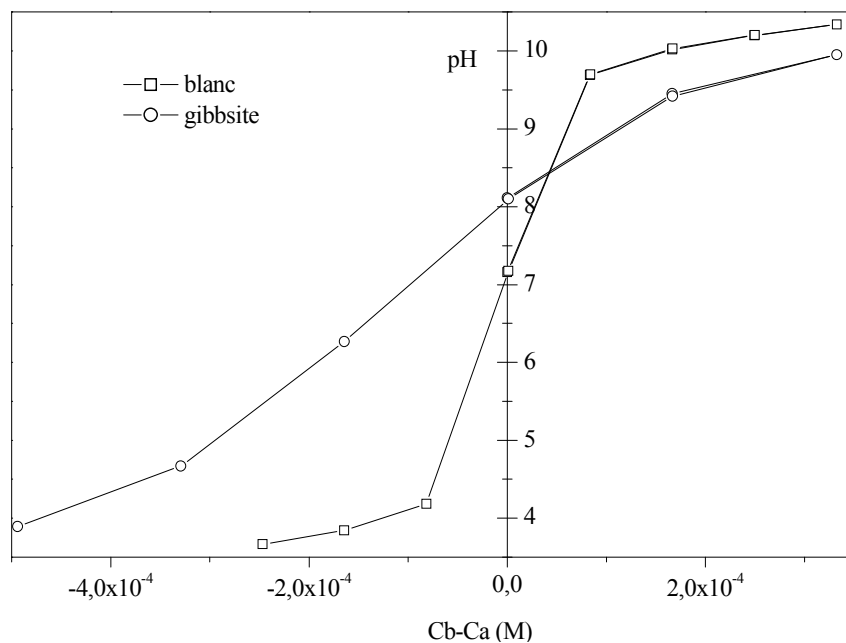


Figure III. 12 : courbes de titrage d'un blanc (NaNO_3 0,1 M) et d'un échantillon de gibbsite G21, $I = 0,1$ M par NaNO_3 , 25 g/L, volume d'acide ou de base ajouté : 50 μL , intervalle de temps entre deux ajouts : 1200 s.

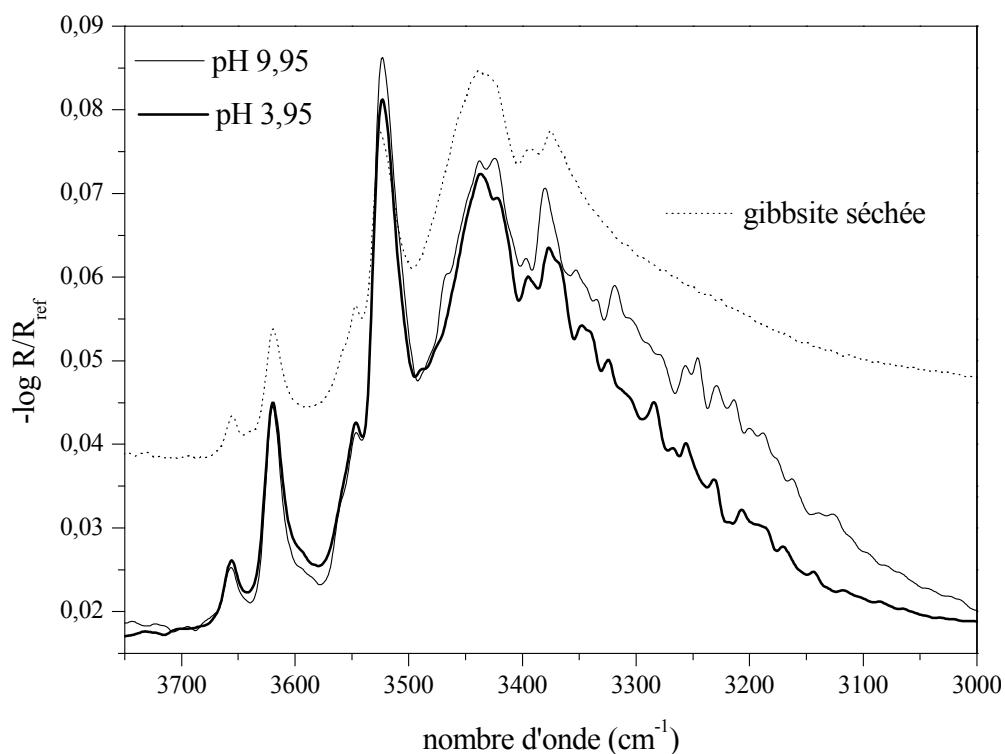


Figure III. 13 : spectres infrarouge de la suspension normés à 3619 cm^{-1} , à deux valeurs de pH, région des vibrations d'élongation O-H. Courbe en pointillé : spectre infrarouge du solide sec (échelle arbitraire).

L'évolution spectrale dans la région des vibrations d'élongation O-H est présentée sur la Figure III. 13 pour deux valeurs extrêmes de pH de la courbe de titrage. De même, la Figure III. 14 présente les spectres aux mêmes pH dans la région des vibrations de déformation Al-O-H, à plus bas nombres d'onde.

Dans la zone comprise entre 3700 et 3000 cm^{-1} , l'observation d'une éventuelle évolution des spectres est rendue quasi impossible en raison d'un rapport signal/bruit très mauvais, lié à la forte absorbance de l'eau autour de 3400 cm^{-1} . Il est donc préférable d'étudier les spectres à plus bas nombre d'onde.

En effet, dans cette région les spectres sont beaucoup plus intenses et ne sont pas perturbés par l'eau de la solution. Les spectres superposés ne présentent à première vue que peu de différence. Les spectres soustraits font apparaître un signal en "S" centré autour de 1025 cm^{-1} . Afin d'étudier l'évolution du signal dans cette zone et pour éviter les signaux négatifs qui apparaissent lors de la soustraction des spectres les uns par rapport aux autres, nous avons choisi de décomposer le signal et de comparer les intensités relatives des différents pics.

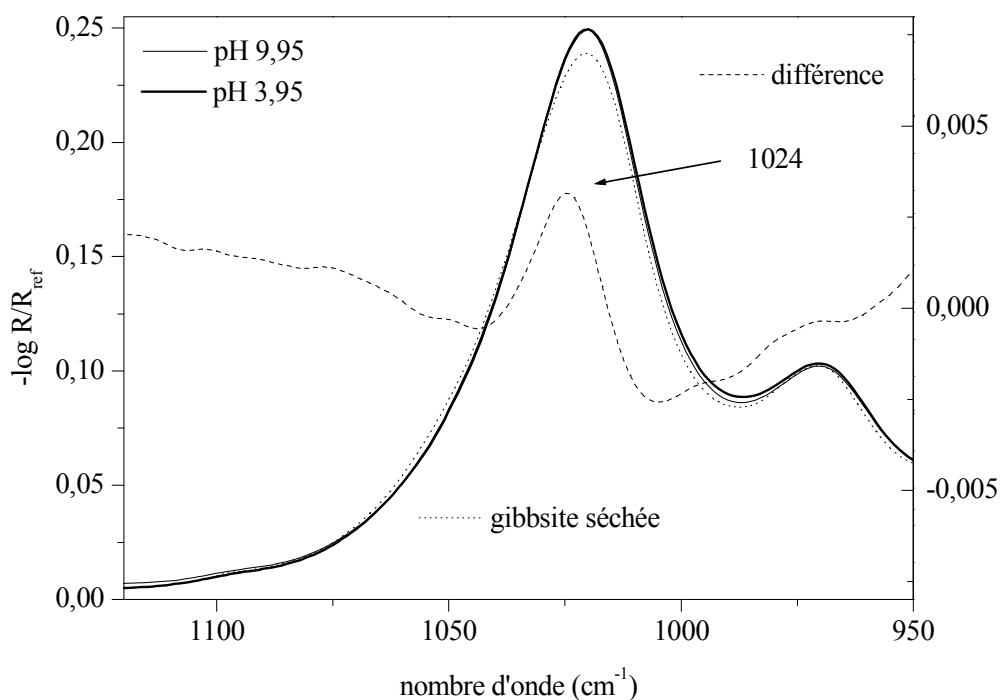


Figure III. 14 : spectres infrarouge de la suspension à deux valeurs de pH (échelle de gauche) et spectre de différence entre ces deux signaux (basique-acide*f, avec f choisi de façon à soustraire au mieux le signal du solide) (échelle de droite), région des vibrations de déformation Al-O-H. Courbe en pointillés : spectre infrarouge du solide sec. Tous les spectres sont normés à 970 cm^{-1} .

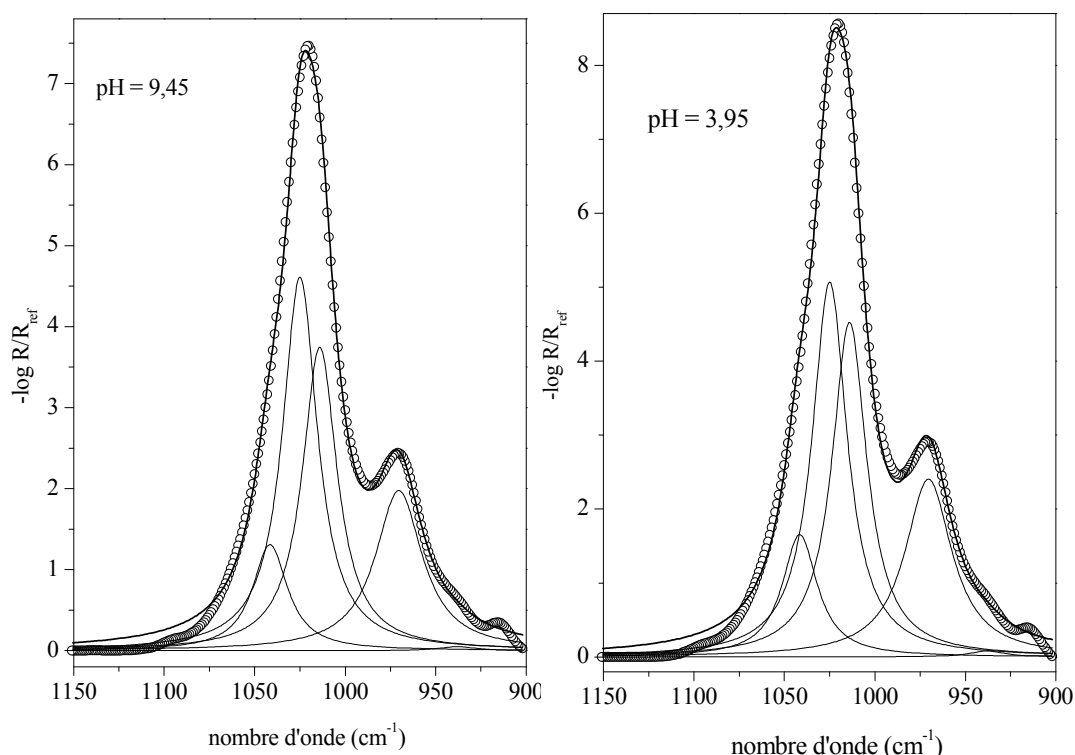


Figure III. 15 : exemples de décomposition, spectres des suspensions en milieu basique (pH = 9,45) et acide (pH = 3,95).

La Figure III. 15 présente deux exemples de décomposition, en milieu acide et en milieu basique. Les paramètres des pics utilisés pour la décomposition du signal sont présentés dans le Tableau III. 2. Les positions et largeurs à mi-hauteur sont fixées, seules les intensités sont variables. La position et le nombre de pics ont été choisis de façon à ajuster au mieux le signal, sans se soucier particulièrement de leur attribution. On peut toutefois faire quelques hypothèses : autour de 1020 cm^{-1} , il pourrait s'agir des déformations Al-O-H des groupements de la structure gibbsite engagés dans des liaisons hydrogène fortes (OH n° 3, 5 et 6) et à plus bas nombres d'onde, autour de 970 cm^{-1} , des groupements OH en liaisons hydrogène plus faibles (OH n° 1, 2 et 4) (numérotation de Saalfeld et Wedde, cf. Figure III. 17 page 88).

Position	largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
938	23,6
970	31,5
1014	23,4
1025	23,4
1041,5	23,6

Tableau III. 2 : paramètres de décomposition du signal de la gibbsite en suspension, région des vibrations de déformations Al-O-H.

Les pics situés à 938, 970 et 1041,5 cm^{-1} ne variant pas en intensité d'un spectre à l'autre, nous nous sommes intéressés uniquement à la variation des aires relatives des pics situés à 1014 et 1025 cm^{-1} par rapport à l'ensemble du signal. Ces deux pics se recouvrant de façon importante, la variation de l'intensité de l'un engendre systématiquement une variation en sens opposé de l'intensité de l'autre. Les variations des aires relatives de ces deux composantes sont présentées sur la Figure III. 16. L'intensité de la composante située à 1025 cm^{-1} augmente avec le pH et inversement pour la composante à 1014 cm^{-1} , de façon un peu moins marquée cependant. Ces valeurs relatives sont retrouvées que l'on parcourt la courbe de titrage en allant vers des pH élevés par ajout de base ou vers des pH faibles par ajout d'acide. Il ne s'agit donc pas d'une dérive de signal au cours du temps mais bien d'un profil de bande qui est sensible au pH d'équilibre imposé à la suspension.

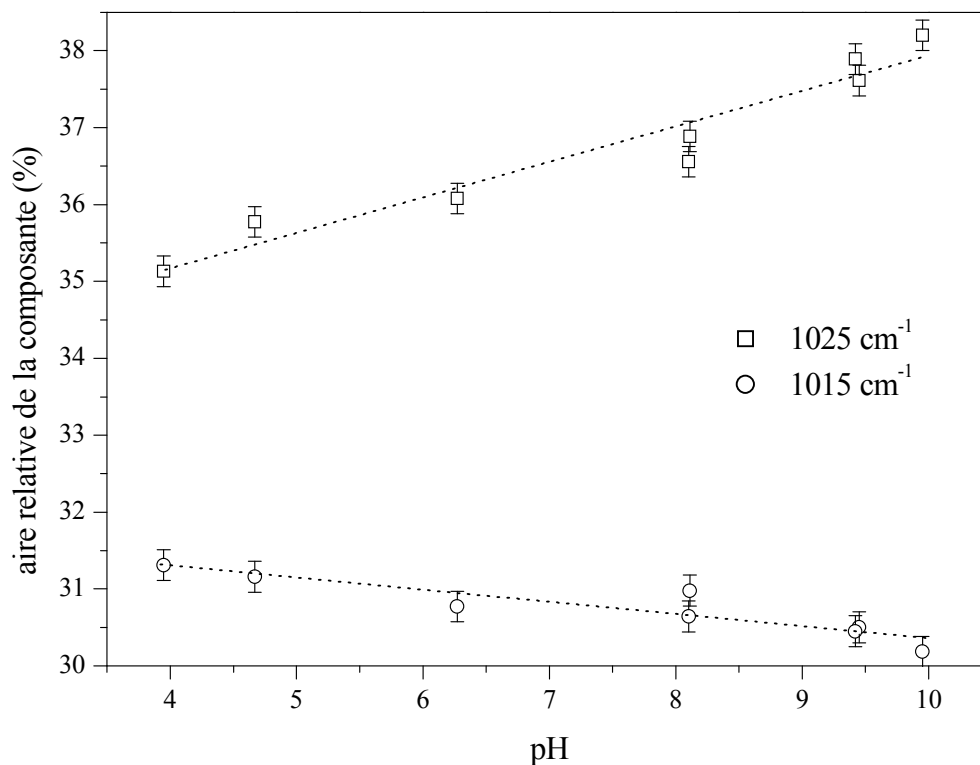
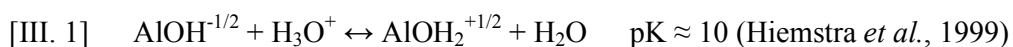


Figure III. 16 : évolution de l'intensité relative des composantes à 1025 et 1015 cm^{-1} de la bande centrée sur 1020 cm^{-1} en fonction du pH. Les barres d'erreur sont estimées d'après l'incertitude liée à la procédure de décomposition.

Ces variations de sens opposés peuvent être expliquées selon deux hypothèses : (i) seule l'intensité de la composante à 1025 cm^{-1} devrait varier et la variation plus faible de la composante à 1014 cm^{-1} ne provient que d'un imparfait paramétrage de la décomposition ; (ii) cela traduit plutôt un déplacement en nombre d'onde d'un pic unique centré sur 1020 cm^{-1} .

Cependant, nous avons supposé au paragraphe précédent l'existence d'un signal vers 1025 cm^{-1} relatif à des sites Al-OH de surface et donc on considérera de préférence la première hypothèse.

La variation d'intensité de la composante à 1025 cm^{-1} est dépendante du pH, confirmant l'hypothèse selon laquelle cette composante est relative à des sites Al-OH de surface : elle est plus intense à pH élevé. Si on se réfère à l'équilibre [III. 1] relatif aux sites mono-coordinés des faces latérales, on peut alors formuler quelques hypothèses pour essayer d'expliquer le sens de cette variation.



L'augmentation de la valeur du pH de la suspension est liée à l'accroissement de la population en $\text{AlOH}^{-1/2}$, ou encore à la diminution de celle des sites $\text{AlOH}_2^{+1/2}$, en plus fortes liaisons hydrogène. La variation d'intensité de la composante placée à 1025 cm^{-1} pourrait alors traduire soit un déplacement vers les hauts nombres d'onde de la vibration de certains Al-O-H en liaisons hydrogène plus fortes avec les sites chargés négativement quand le pH croît, soit une augmentation d'intensité de la composante qui serait directement attribuée aux vibrations des sites chargés négativement. Cependant, on gardera en mémoire que l'écriture même de l'équilibre [III. 1] et les hypothèses qui en découlent suggèrent que l'on conserve en surface la structure du volume, c'est-à-dire l'absence de relaxation en surface. De plus, cela donne une image de site isolé des autres alors qu'un site peut être pensé comme l'adjonction d'un OH et d'une molécule d'eau ou plus.

Nous avons mis ici en évidence deux modes de vibration spécifiques de la surface :

- à 3459 cm^{-1} : vibration d'élongation des O-H de molécules d'eau structurée, adsorbée et fortement liée aux sites des faces latérales de la gibbsite ;
- à 1025 cm^{-1} : vibration de déformation de sites Al-O-H de surface, peut-être spécifique de groupements mono-coordinés.

Cette spécificité nous a incité à approfondir l'analyse spectrale des modes de vibration des OH de la gibbsite. En effet, les fréquences de vibration dépendent des caractéristiques du vibreur considéré, c'est-à-dire de la force de la liaison, de sa longueur, d'éventuelles interactions avec les vibreurs voisins... On souhaite ainsi recueillir des informations concernant la structure moléculaire des différents groupements OH de la gibbsite pour pouvoir par la suite aider à l'interprétation de la réactivité à l'interface en fonction de la structure moléculaire des sites de surface.

II. Interprétation approfondie des spectres de vibration. Conséquences structurales.

II.1. Symétrie et modes de vibrations des OH

La gibbsite cristallise dans le système monoclinique centrosymétrique $P2_1/n$ (C_{2h}^5). Il y a $Z = 4$ motifs par maille, chacun comprenant 6 types de groupement OH différenciés par la distance O-H et l'orientation de cette liaison dans la maille, soit un total de $4 \times 6 = 24$ groupements OH par maille. Les atomes O et H occupent des sites de symétrie C_1 . Chaque type d'OH est indicé par i allant de 1 à 6 selon la classification donnée par Saalfeld et Wedde (1974). Dans chacune de ces 6 familles, les quatre groupements équivalents sont notés a, b, c et d selon les opérations de symétrie dans la maille primitive :

$$OH_{ib} = C_2(OH_{ia}) \text{ (axe de rotation d'ordre 2) ;}$$

$$OH_{ic} = \sigma_h(OH_{ia}) \text{ (plan de symétrie) ;}$$

$$OH_{id} = i(OH_{ia}) \text{ (centre d'inversion).}$$

Sur la base des coordonnées internes d'élongation, la représentation pour chacun des 6 types de groupements OH est alors la suivante :

$$A_g \oplus B_g \oplus A_u \oplus B_u$$

Le groupe d'espace étant centrosymétrique, les modes A_g et B_g sont actifs en Raman et les modes A_u et B_u sont actifs en infrarouge. Par exemple, les modes A_g vont correspondre sur la base des coordonnées des élongations Δr à :

$$Q_{A_g} = \sum_{i=1}^6 C_{iA_g} (\Delta r_{OH_{ia}} + \Delta r_{OH_{ib}} + \Delta r_{OH_{ic}} + \Delta r_{OH_{id}})$$

où C_i représente le poids respectif de chaque type d'OH pour un mode Q donné.

S'il n'existe aucun couplage entre les hydroxyles, les six coefficients C_i servant à décrire un mode de vibration sont chacun leur tour égaux à 1 alors que les cinq autres sont nuls. Ainsi, les nombres d'onde correspondants seront au nombre de six, chacun étant caractéristique d'un des six types d'OH. Comme Wang *et al.* l'on supposé dans leurs travaux, on attendrait donc 6 fréquences dans le spectre Raman et dans le spectre infrarouge, chacune étant associée à l'un des types d'OH de la maille (Wang et Johnston, 2000).

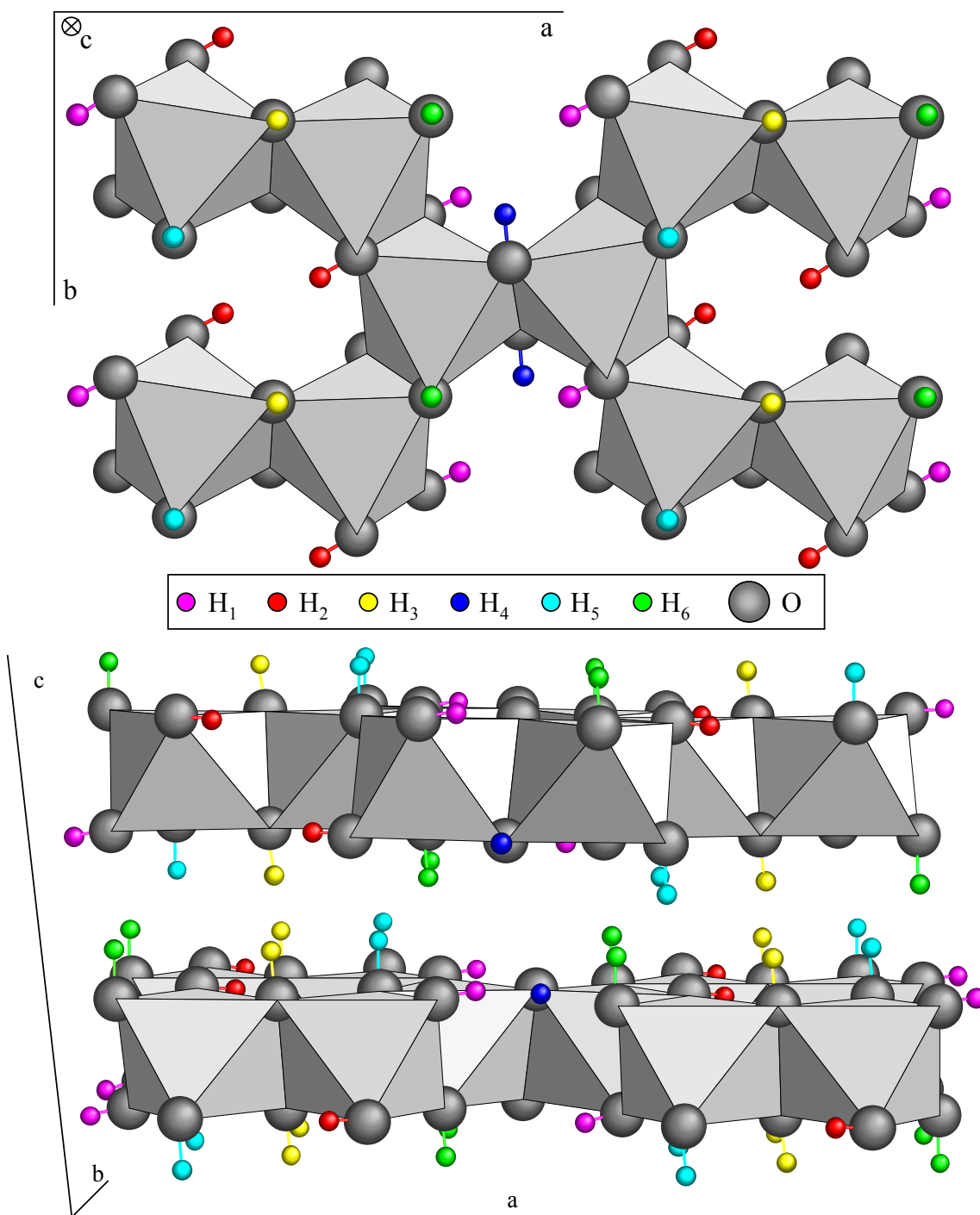


Figure III. 17 : structure de la gibbsite d'après les données cristallographiques de Saalfeld et Wedde (Saalfeld et Wedde, 1974). Les atomes d'Al (non représentés) occupent le centre des octaèdres.

Les types d'OH numérotés 1, 2 et 4 (notation de Megaw, 1934 ; Saalfeld et Wedde, 1974) sont orientés environ parallèlement au plan des feuillets et sont donc engagés dans des

liaisons hydrogène intra-feuillets faibles compte tenu de la distance O-(H)···O. En revanche, les OH numérotés 3, 5 et 6 sont orientés quasi perpendiculairement au plan des feuillets et forment avec les atomes d'oxygène des feuillets voisins des liaisons hydrogène inter-feuillets fortes, assurant ainsi la cohésion du cristal (Figure III. 17). Les OH n° 1, 2 et 4 étant engagés dans des liaisons hydrogène plus faibles, la distance O-H est plus petite et donc la fréquence (ou le nombre d'onde) attendue de la vibration d'élongation est plus élevée.

infrarouge		Raman		attribution	O _m -(H) _m ...O _n (en Å)	nombre d'onde estimé
(a)	(b)	(a)	(b)			
3620	3621	3617	3623	OH ₁	1...6 : 3,14	3659
3527	3527	3524	3526	OH ₂	2...3 : 3,05	3628
3514	3519	3510	3519	OH ₄	4...6 : 2,99	3596
3461	-	-	-	surface		
3438	3456	3433	3433	OH ₆	6...2 : 2,89	3515
3394	3395	3370	3370	OH ₃	3...4 : 2,83	3439
3375	3376	3362	3363	OH ₅	5...1 : 2,74	3266

Tableau III. 3 : position des pics relatifs aux vibrations d'élongation OH de la gibbsite (nombres d'onde en cm⁻¹). (a) : (Phambu, 1996) ; (b) : (Wang et Johnston, 2000) ; attribution et estimation du nombre d'onde en fonction de la distance O-(H)···O d'après l'équation [III. 2] (Falk, 1975).

Il a été établi dans la littérature des lois empiriques fondées sur des expériences portant sur des hydrates solides et des structures brucitiques qui, en fonction de la distance R entre deux atomes d'oxygène lié par une liaison hydrogène O_m-(H)_m...O_n, permettent d'estimer le nombre d'onde de la vibration d'élongation de la liaison O_m-H_m du groupement donneur de liaison hydrogène. Par exemple, une loi empirique déterminée à partir d'une collection de données expérimentales s'exprime (Falk, 1975 ; Novak, 1974 ; Novak, 1975) :

$$[III. 2] \quad \sigma = 3707 - \frac{3707}{2727} e^{(20,96 - 5,539R)}$$

On constate que les nombres d'onde calculés d'après l'équation [III. 2] suivent le même ordre d'attribution que celui déterminé expérimentalement, bien que la plage spectrale soit globalement un peu plus étendue (Tableau III. 3). Ce résultat qualitatif vient confirmer l'attribution proposée par Wang et Johnston et par Phambu *et al.* : les vibrations d'élongations des groupements OH engagés dans des liaisons hydrogène inter-feuillets fortes (n° 3, 5 et 6) sont situées à des nombres d'onde plus faibles que celles des groupements OH n° 1, 2 et 4, engagés dans des liaisons hydrogène intra-feuillets plus faibles (Figure III. 17).

L'attribution d'après les travaux de Wang et Johnston et de Phambu *et al.* des pics observés sur les spectres Raman et infrarouge est résumée dans le Tableau III. 3 (Phambu, 1996 ; Phambu *et al.*, 2000 ; Wang et Johnston, 2000). A noter que le spectre infrarouge comprend au minimum 7 bandes au lieu des 6 attendues, la septième ayant été attribuée au paragraphe précédent aux vibrations de l'eau adsorbée et fortement liée sur sites des faces latérales (cf. page 80).

III.2. Spectres de vibration d'élongation des OH de volume de la gibbsite

Les spectres infrarouge et de diffusion Raman de la gibbsite sont analysés et traités de façon à obtenir des spectres "de référence" de la phase cristalline en volume, c'est-à-dire ne contenant que les signaux des OH de structure de la gibbsite et sur lesquels nous pourrions ensuite nous appuyer pour réaliser une analyse structurale approfondie.

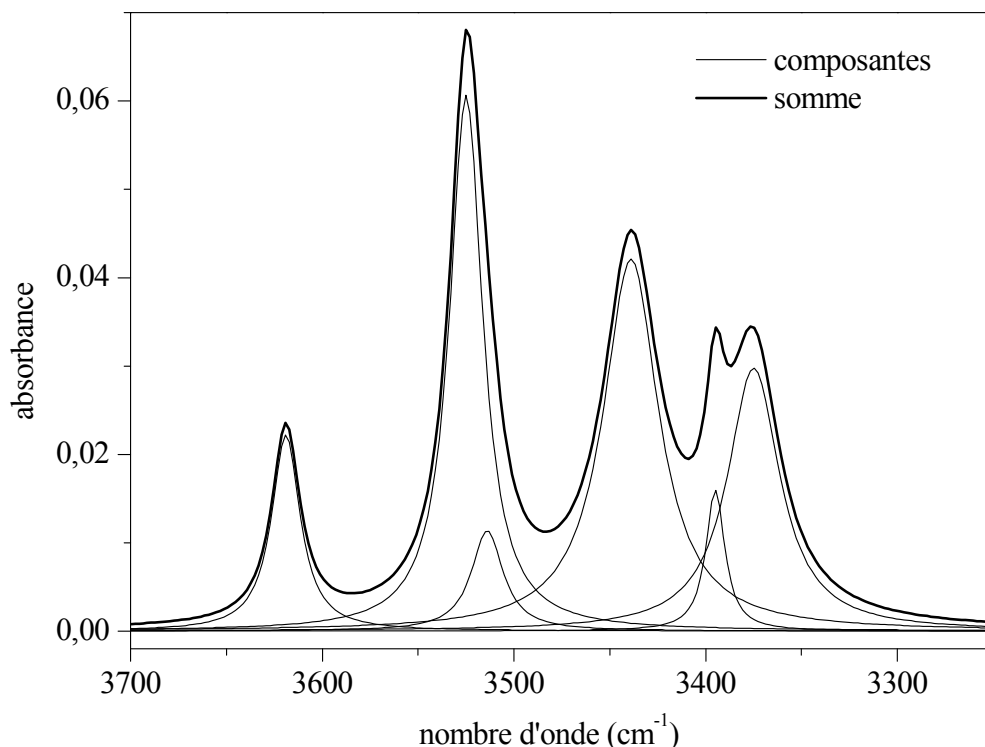


Figure III. 18 : spectre infrarouge des vibrations d'élongation des groupements OH du volume seul de la gibbsite obtenu à partir du spectre de la Figure III. 2 page 72 après élimination des contributions de la phase bayerite, des sites de surface et de l'eau.

Un exemple de décomposition est présenté sur la Figure III. 2 page 72. En éliminant les signaux des modes caractéristiques de la phase bayerite, des sites de surface et de l'eau, on obtient le spectre des vibrations d'élongation des OH du volume seul (Figure III. 18). Ce

spectre "de volume" sera par la suite comparé au spectre Raman et au spectre infrarouge calculé d'après les données cristallographiques, en particulier en fonction de la longueur des liaisons O-H dans la structure et des interactions possibles entre les groupements (cf. page 102).

De la même façon que pour les spectres infrarouge, en se fondant sur les travaux précédents effectués au laboratoire (Phambu, 1996 ; Rinnert, 2001), les spectres Raman sont décomposés pour pouvoir déterminer le spectre dans la région des vibrations d'élongation des OH de volume de la gibbsite seule.

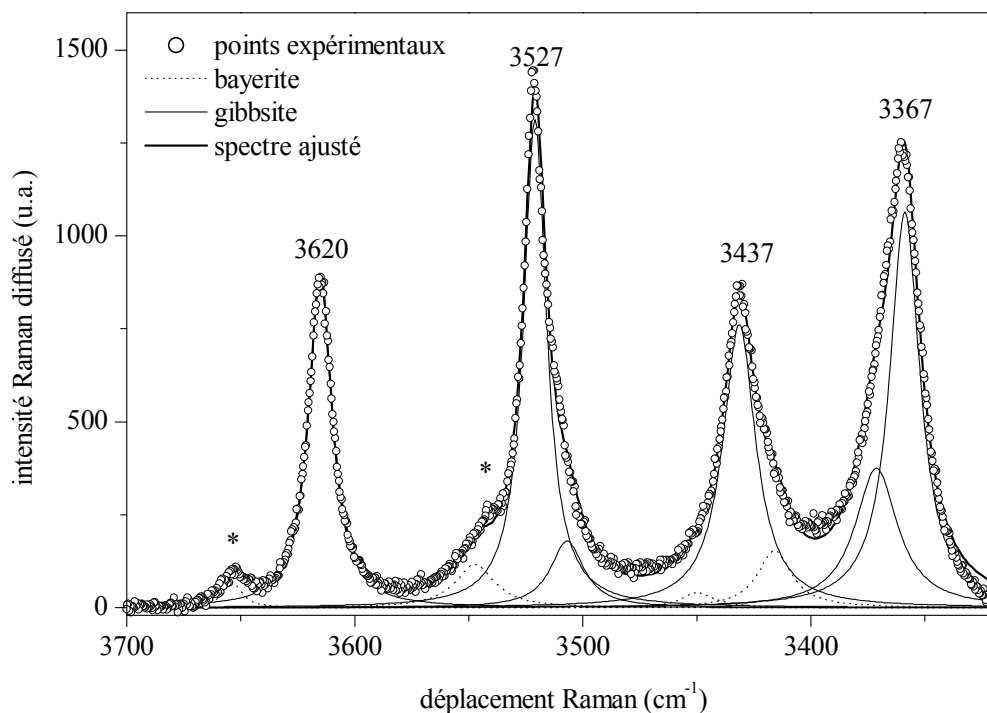


Figure III. 19 : décomposition du spectre Raman d'une gibbsite de type G25 selon les paramètres du Tableau III. 4. * : pics relatifs à la phase bayerite.

	position (cm ⁻¹)	largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)	attribution
1	3364	16	gibbsite
2	3376	23	gibbsite
3	3421	18	bayerite
4	3437	18	gibbsite
5	3455	18	bayerite
6	3512	18	gibbsite
7	3527	12	gibbsite
8	3553	21	bayerite
9	3621	12	gibbsite
10	3659	10	bayerite

Tableau III. 4 : paramètres de décomposition du spectre Raman

Le spectre Raman présente les 4 bandes caractéristiques des spectres de gibbsite à 3620, 3527, 3437 et 3367 cm^{-1} , ainsi que deux pics de bayerite à 3657 et 3547 cm^{-1} (Figure III. 19). Il est le résultat de l'addition des 6 pics correspondant à la phase gibbsite (Tableau III. 2) et des pics de la phase bayerite. Les paramètres de la décomposition sont rassemblés dans le Tableau III. 4. L'ajustement est cependant beaucoup plus simple à obtenir que pour les spectres infrarouge, car les différentes composantes sont mieux résolues il n'y a pas de signal variable relatif à l'eau ni à la surface. Cette décomposition permet ainsi d'obtenir le spectre Raman de la phase gibbsite seule présenté sur la Figure III. 20.

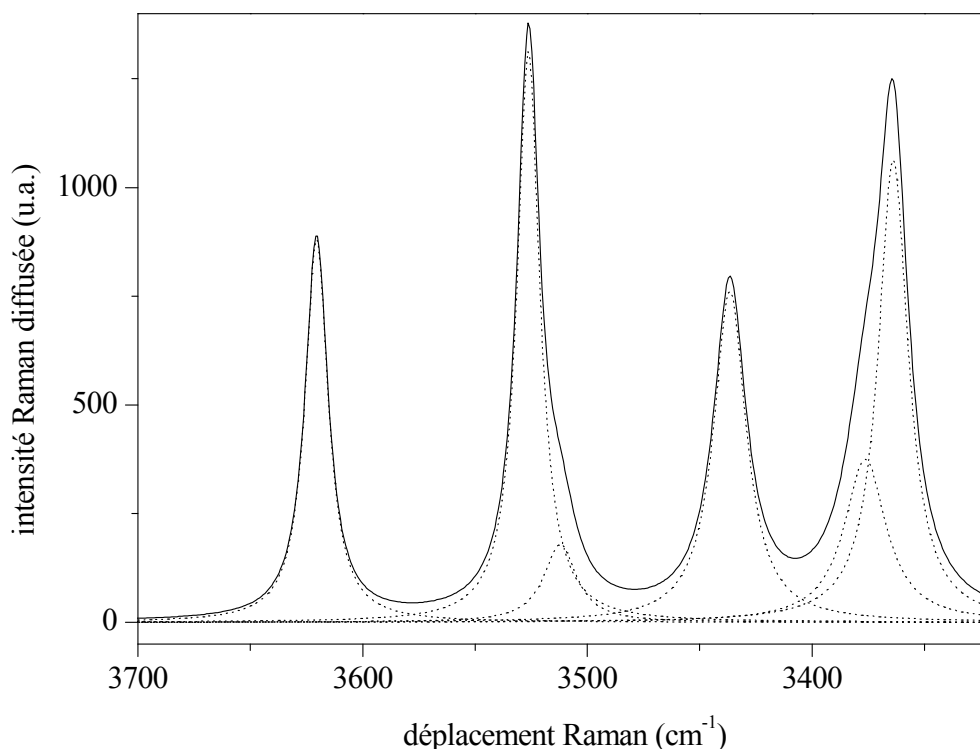


Figure III. 20 : spectre Raman de gibbsite seule obtenu à partir du spectre expérimental de la Figure III. 19.

Cette première analyse montre qu'il est possible de décrire les spectres infrarouge et Raman à l'aide de 6 composantes, avec une différence de position infrarouge/Raman peu importante (Tableau III. 4). Ceci semble donc confirmer l'hypothèse de l'absence de couplages entre les OH, avec les 4 modes de vibration d'élongation (A_g , B_g , A_u et B_u) de chaque type d'hydroxyles situés à la même énergie, comme cela a été proposé par Wang et Johnston (Wang et Johnston, 2000).

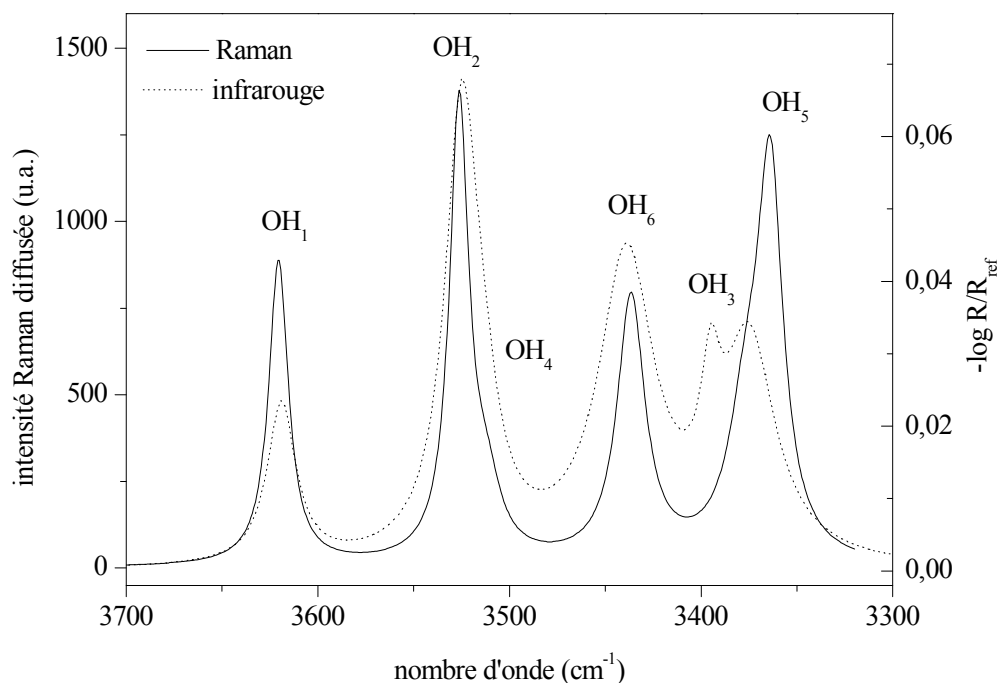


Figure III. 21 : comparaison des spectres infrarouge et Raman des vibrations d'élongation des OH de volume de la gibbsite et attributions.

Cependant, si la décomposition du spectre Raman semble simple, le spectre infrarouge fait apparaître un très grand nombre de composantes entremêlées qui rendent la décomposition très délicate et donc critiquable :

- Est-il vraiment nécessaire d'introduire autant de paramètres (39) pour obtenir un ajustement convenable ? Ont-ils tous un sens physique ou chimique ? Et quelles seraient les conséquences d'une petite modification d'intensité ou de position de l'un des pics sur l'ensemble de la décomposition, puisque ceux-ci se recouvrent largement ?
- Les intensités infrarouge des six composantes n'ont pas le même poids, alors qu'elles seraient relatives aux six familles d'hydroxyle : pourquoi ?
- Quelle est la cause de la différence entre les nombres d'onde du spectre Raman et du spectre infrarouge des bandes attribuées aux hydroxyles de type n° 3 ?
- Pourquoi la composante infrarouge attribuée aux OH n° 6 est-elle plus faible dans la décomposition proposée pour les spectres ATR que dans celle proposée pour les spectres en transmission : ne s'agit-il que d'un effet de décomposition ?
- Est-on sûr de ne pas avoir éliminé sur le spectre infrarouge des composantes à bas nombre d'onde caractéristiques de la gibbsite, en ôtant la contribution de l'eau (qui ne devrait pas être si importante en mode ATR puisque l'échantillon est déposé pur sur le cristal) ?

Afin de lever ces ambiguïtés, nous avons cherché à confirmer les hypothèses formulées : d'une part la position des atomes dans la maille (H en particulier, dont la position déterminée par diffraction des rayons X est entachée d'une incertitude importante) et d'autre part l'absence de couplage entre les OH. Ceci est réalisé en deux temps :

1. confirmation expérimentale (i) des orientations des liaisons O-H à partir de spectres Raman obtenus selon différentes directions cristallographiques ; (ii) des longueurs de ces liaisons par comparaison des spectres infrarouge de vibration d'élongation OH et OD à ceux des espèces simples parfaitement connues en vibration ;
2. confirmation par un modèle simple de calcul des attributions spectrales (présence ou non de couplage) et des données cristallographiques (obtenues par DRX et spectrométries infrarouge et Raman).

III.3. Position des atomes d'hydrogène dans la maille

III.3.1. Orientation des liaisons O-H

Jusqu'ici, nous avons montré des spectres Raman enregistrés à partir de poudres constituées de particules micrométriques, donc sans orientation privilégiée. En utilisant un monocristal ($\varnothing \approx 40 \mu\text{m}$) et en changeant les orientations des polarisations incidente et analysée il est possible d'enregistrer l'intensité de la diffusion Raman dans différentes directions de l'espace et dans différents états de polarisation. Cette intensité étant fonction de l'orientation des liaisons O-H, il est alors possible de vérifier que l'attribution du spectre et les orientations dans la maille sont correctes.

Pour cela, cinq spectres Raman d'un monocristal (Figure III. 22) sont enregistrés selon les orientations présentées en annexe C, permettant d'enregistrer sélectivement la diffusion selon les différents plans cristallographiques (d'après les axes a, b et c' orthogonal à la face {001}). On observe que les signaux relatifs aux OH contenus dans le plan des feuillets (n° 1, 2 et 4 respectivement à 3618, 3524 et 3514 cm^{-1}) ne sont relativement intenses que dans les spectres où le signal polarisé collecté est dans le plan ab parallèle aux feuillets (correspondant aux termes $\Delta\alpha_{aa}$, $\Delta\alpha_{bb}$ et $\Delta\alpha_{ab}$). De même, les signaux relatifs aux OH n° 3, 5 et 6 (hors du plan des feuillets), à plus bas nombres d'onde, ne sont relativement intenses que pour des orientations de polarisation d'excitation ou d'analyse selon l'axe c', orthogonal aux feuillets.

Le protocole expérimental utilisé permet donc bien de "sélectionner" le signal de diffusion Raman selon une orientation privilégiée.

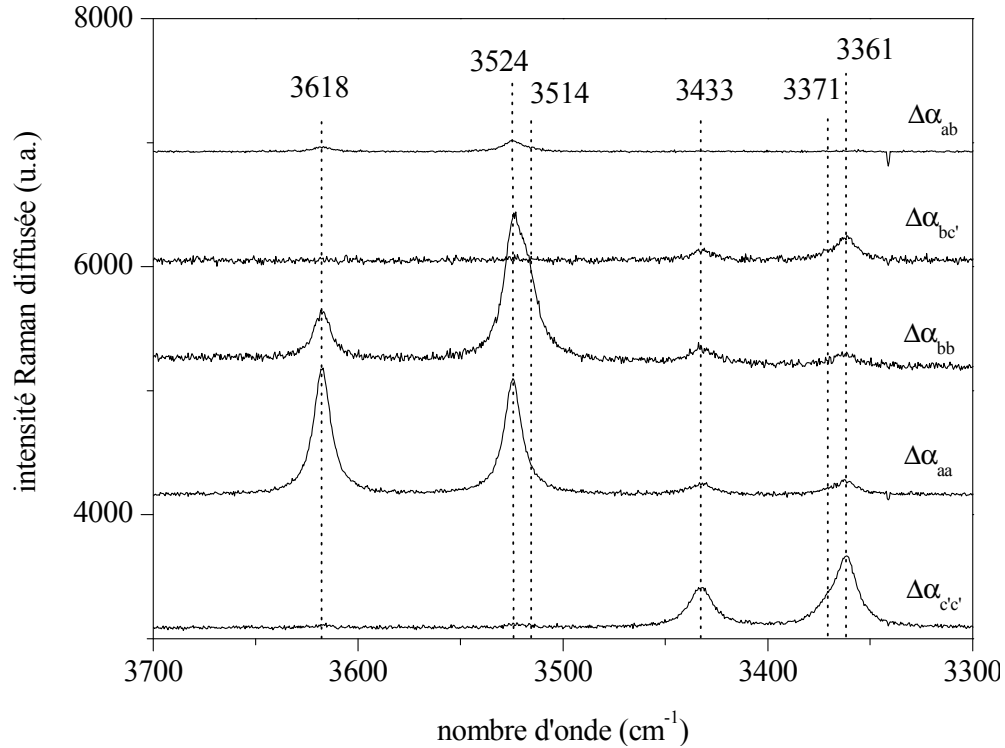


Figure III. 22 : spectres de diffusion Raman d'un monocristal de gibbsite ($\varnothing \approx 40 \mu\text{m}$) obtenus pour différentes orientations. Sont indiqués les natures des éléments des tenseurs de variation de polarisabilité impliqués dans le processus de rétrodiffusion.

position (cm^{-1})	attribution	$I_{\Delta\alpha_{aa}}$	$I_{\Delta\alpha_{bb}}$	$I_{\Delta\alpha_{ab}}$	$I_{\Delta\alpha_{c'c'}}$	$I_{\Delta\alpha_{bc'}}$
3618	OH ₁	10635	3935	375	202	45
3524	OH ₂	9764	12514	921	252	169
3514	OH ₄	142	5019	103	100	37
3433	OH ₆	1118	1562	36	3986	931
3371	OH ₃	316	155	7	1876	465
3361	OH ₅	1141	883	34	6039	1937

Tableau III. 5 : intensités et attribution des composantes d'après les spectres orientés de la Figure III. 22.

Les résultats de la décomposition de ces cinq spectres, réalisées d'après les positions du Tableau III. 4 page 91, sont rassemblés dans le Tableau III. 5. Les orientations cristallographiques (a,b,c') sont utilisées pour exprimer les composantes du tenseur global de polarisabilité selon le mode de vibration, pour chacun des 6 groupes de 4 OH équivalents de la maille (cf. détails en annexe C).

Pour cela, les tenseurs individuels de variation de polarisabilité sont exprimés pour chaque OH_a dans son système de coordonnées internes :

$$\Delta\alpha_{\text{OH}_{ia}} = \begin{bmatrix} \Delta\alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\alpha_{//} \end{bmatrix}$$

(avec l'axe z selon la direction de la liaison O-H)

Le tenseur individuel de l'OH_{ia} est alors exprimé dans le système de coordonnées cristallographiques, puis les trois autres tenseurs individuels des OH équivalents sont déterminées à partir des opérations de symétrie dans la maille. En effet, ces tenseurs individuels pour un type d'OH sont tous identiques dans le système moléculaire de l'hydroxyle et ils ne diffèrent les uns des autres dans le système cristallographique que par leurs orientations relatives spatiales. Par exemple, le mode A_g des OH de type 1 s'écrit :

$$\Delta\alpha_{A_g} = \frac{1}{2} (\Delta\alpha_{\text{OH}_{1a}} + \Delta\alpha_{\text{OH}_{1b}} + \Delta\alpha_{\text{OH}_{1c}} + \Delta\alpha_{\text{OH}_{1d}}) \text{ avec}$$

$$\Delta\alpha_{\text{OH}_i} = (\text{Rot})^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \Delta\alpha_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\alpha_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\alpha_{\perp} \end{pmatrix} \cdot (\text{Rot}) \text{ le tenseur individuel correspondant au}$$

mode d'élongation d'un OH et (Rot) la matrice de rotation permettant de passer du système OH au système cristallographique.

Parmi les tenseurs globaux ainsi calculés, seuls les tenseurs des modes A_g et B_g sont non nuls (groupe de symétrie centrosymétrique). Les termes diagonaux, présents uniquement dans le tenseur de mode A_g, sont les plus importants, comme le montre l'exemple ci-dessous d'un tenseur de mode A_g :

$$T_{A_g} = \begin{pmatrix} u\Delta\alpha_{//} + v\Delta\alpha_{\perp} & \approx 0 & \approx 0 \\ \approx 0 & w\Delta\alpha_{//} + x\Delta\alpha_{\perp} & \approx 0 \\ \approx 0 & \approx 0 & y\Delta\alpha_{//} + z\Delta\alpha_{\perp} \end{pmatrix}$$

(N.B. : les valeurs numériques u, v, w, x, y et z sont calculées à partir des positions des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans la maille.)

Nous n'avons pas réussi, à partir des décompositions proposées (ni d'après les données de Wang et Johnston) et de l'écriture des modes A_g et B_g sans couplage entre les OH (écriture de Q_{A_g} page 87) à retrouver l'interprétation des intensités relatives observées. Si l'on considère en effet qu'il n'existe pas de couplage entre les OH, on devrait en première hypothèse pouvoir considérer qu'un mode actif en Raman est caractérisé par un tenseur qui est approximativement la combinaison linéaire des tenseurs de chacun des tenseurs

individuels d'élongation d'hydroxyles impliqués (cf. ci-dessus). En prenant ce type d'écriture nous n'avons réussi qu'à interpréter qualitativement les résultats expérimentaux concernant les OH de type 1, 3, 5 et 6. En ce qui concerne les deux autres hydroxyles, il a fallu considérer des couples du type ($n^{\circ} 2 + n^{\circ} 4$) pour commencer à retrouver un comportement conforme aux expériences.

Trois hypothèses d'interprétation à ce constat peuvent être émises :

- La première hypothèse est la difficulté à décomposer le signal autour de 3520 cm^{-1} , les deux pics attribués aux OH $n^{\circ} 2$ et 4 se recouvrant (cf. Figure III. 20). Cependant, on obtient les mêmes (mauvais) résultats à partir des données de Wang et Johnston, alors que leur spectre est beaucoup mieux résolu et donc que la décomposition peut-être réalisée avec moins d'ambiguïté.
- Une deuxième hypothèse peut être la mauvaise orientation des liaisons O-H proposée à partir des données cristallographiques de Saafeld et Wedde et liée au problème de la détermination de la position des atomes d'hydrogène dans la maille, ainsi que l'incertitude expérimentale sur l'orientation du cristal ($\pm 10^{\circ}$). Cependant, les essais que nous avons effectués ont montré que cela nécessiterait de corriger l'orientation des liaisons de plusieurs dizaines de degrés, ce qui paraît très improbable. Les orientations des liaisons O-H définies par la DRX paraissent donc exactes, à quelques degrés près.
- Enfin, une dernière hypothèse est un couplage entre différents types d'OH, qui ne permettrait pas d'attribuer les pics observés à l'un ou l'autre des hydroxyles.

Devant ce constat et suite à la liste de questions émises précédemment (cf. page 93), il nous a fallu approfondir l'attribution de ces spectres infrarouge et Raman, en cherchant d'abord à déterminer expérimentalement le caractère des liaisons chimiques de chaque type d'OH non couplé aux autres et ensuite à identifier le fonctionnement vibrationnel de cet ensemble. Pour ce dernier point, deux pistes peuvent être adoptées : (i) l'utilisation des modèles classiques d'interaction ; (ii) les méthodes de chimie quantique *ab initio*. Les deux approches ont été tentées, la première est exposée ci-après et la deuxième fait l'objet d'une collaboration en cours entre notre groupe de recherche et celui de Janos Angyan de l'Université Henri Poincaré.

II.3.2. Longueurs des liaisons O-H

II.3.2.1. Attribution du spectre infrarouge - région des vibrations d'élongation O-H

Afin de déterminer le caractère des liaisons chimiques de chaque type d'OH non couplé aux autres, il est nécessaire de disposer d'un spectre de vibration "découplé". Un tel spectre peut être obtenu soit à partir d'un système de groupements OH fortement dilués dans un environnement OD, soit l'inverse. Nous n'avons cependant pas pu obtenir un spectre d'OH très dilués dans une matrice de gibbsite OD, que ce soit par la deutération d'un échantillon par mise en suspension dans D₂O, ou par une synthèse en milieu deutéré, la dilution n'étant jamais suffisante pour découpler totalement les groupements OH. Ainsi, seul un spectre découplé du système OD a été obtenu, grâce à l'acquisition du signal des vibrations d'élongation O-D (deutérium en abondance naturelle) par la technique de réflexion diffuse (Figure III. 23). Cette technique a été choisie car elle permet généralement d'exacerber les signaux de faible intensité, tels que les composantes harmoniques et de combinaison, ou les signaux relatifs à la surface. Ici, cette technique permet d'acquérir le signal relatif aux vibrations d'élongation O-D avec une très faible probabilité de couplages entre deux OD, le deutérium étant présent en très faible concentration (abondance naturelle de 0,015 %).

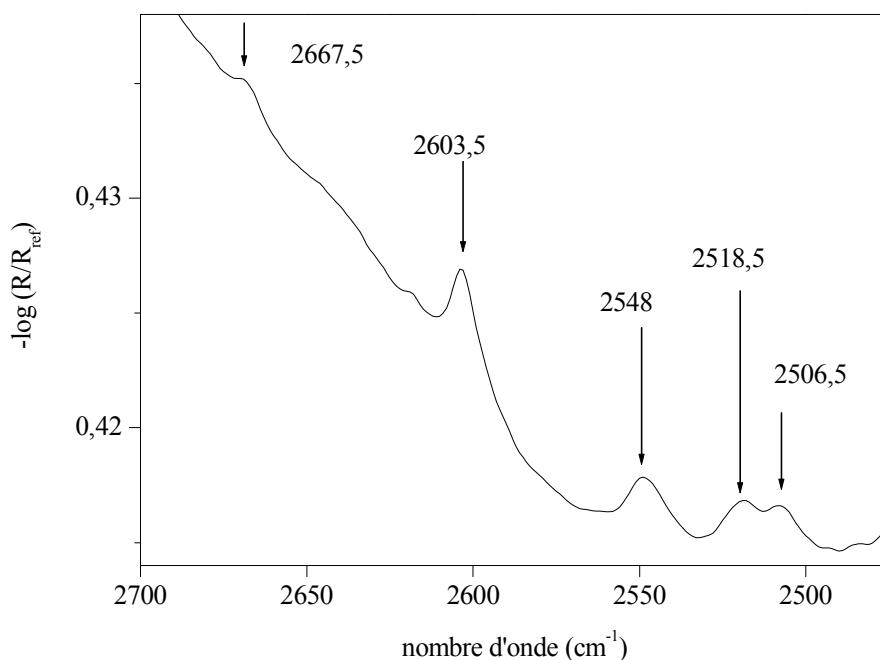


Figure III. 23 : spectre de réflexion diffuse, gibbsite G21, région des vibrations d'élongation O-D (D en abondance naturelle).

Le spectre de la Figure III. 23 ne montre que cinq bandes pour les vibrations d'élongation O-D, à 2667,5 cm⁻¹, 2603,5 cm⁻¹, 2548 cm⁻¹, 2518,5 cm⁻¹ et 2506,5 cm⁻¹, avec des intensités relatives respectivement d'environ 1, 2, 1, 1 et 1 (difficiles à mesurer précisément en raison de la pente dans cette gamme). La correspondance avec les vibrations d'élongation O-H est établie d'après les positions relatives entre les pics situés dans les régions de vibration d'élongation O-H et O-D. Les coefficients d'anharmonicité qui en découlent sont calculés d'après les équations suivantes (obtenues par le traitement en mécanique quantique du vibreur anharmonique par un calcul de perturbations au premier ordre) :

$$\begin{aligned} \sigma_{OH} &= \omega_{OH} - 2\chi_{OH} \\ \text{avec } \sigma_{OH} &= \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{OH}}} \quad ; \quad \omega_{OH} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_{\Delta r \Delta r}}{\mu_{OH}}} \quad \text{et} \quad \chi_{OH} = \frac{1}{\mu_{OH}} \\ &\text{de même pour OD.} \\ \text{Avec } f_{\Delta r \Delta r}(OH) &= f_{\Delta r \Delta r}(OD), \\ \frac{\omega_{OD}}{\omega_{OH}} &= \sqrt{\frac{\mu_{OH}}{\mu_{OD}}} \quad \text{et} \quad \frac{\chi_{OD}}{\chi_{OH}} = \frac{\mu_{OH}}{\mu_{OD}} \end{aligned}$$

[III. 3]

avec σ : nombre d'onde expérimental (anharmonique), ω : nombre d'onde harmonique, χ : coefficient d'anharmonicité (en m⁻¹), μ : masse réduite (en kg), $f_{\Delta r \Delta r}$ et k : constantes de force harmoniques de la liaison (en N.m⁻¹) respectivement en dehors et dans l'approximation harmonique.

Comme nous n'avons pu mesurer expérimentalement les nombres d'onde σ_{OH} des vibrations d'élongation des groupements OH découplés, les calculs sont effectués à partir de valeurs moyennes de σ_{OH} estimées d'après les spectres infrarouge et Raman. Les résultats des calculs effectués à partir des équations [III. 3] sont présentés dans le Tableau III. 6.

L'attribution spectrale est faite par correspondance entre les nombres d'onde des vibrations d'élongation O-H et O-D. On notera cependant que l'on n'observe qu'une seule bande pour les OD n° 2 et 4 d'intensité double (Figure III. 23). L'attribution du spectre des élongations OH de la phase gibbsite n'est alors possible que si l'on fait l'hypothèse d'un couplage entre ces deux groupements, caractérisés par le même type de liaison (mêmes valeurs de constantes de force et de coefficients d'anharmonicité). Par ailleurs, le spectre réalisé pour une gibbsite enrichie en OD (par mise en suspension prolongée dans D₂O) montre l'apparition d'un pic supplémentaire très intense à 2618 cm⁻¹, à côté du pic à 2604 cm⁻¹

attribué aux OH n° 2 et 4 (Figure III. 24). Cette observation va également dans le sens d'un possible couplage entre ces deux types d'OH.

	$\sigma_{OD} (cm^{-1})$	$\sigma_{OH} (cm^{-1})$	$k (N/m)$	$\omega_{OH} (cm^{-1})$	$\chi_{OH} (cm^{-1})$	$f_{\Delta r \Delta r} (N/m)$
OH ₁	2668	3620	728	3792	86	799
OH ₂₊₄	2604	3526/3519	689	3739	110	776
OH ₆	2548	3435	655	3681	123	752
OH ₃	2519	3385	638	3658	133	743
OH ₅	2507	3370	631	3642	140	737
OH surface	2565	3459	665	3702	122	761

Tableau III. 6 : attribution des nombres d'onde des vibrations d'élongation OH et OD, nombres d'onde harmonique ω_{OH} , constantes d'anharmonicité χ_{OH} et constantes de force k et $f_{\Delta r \Delta r}$.

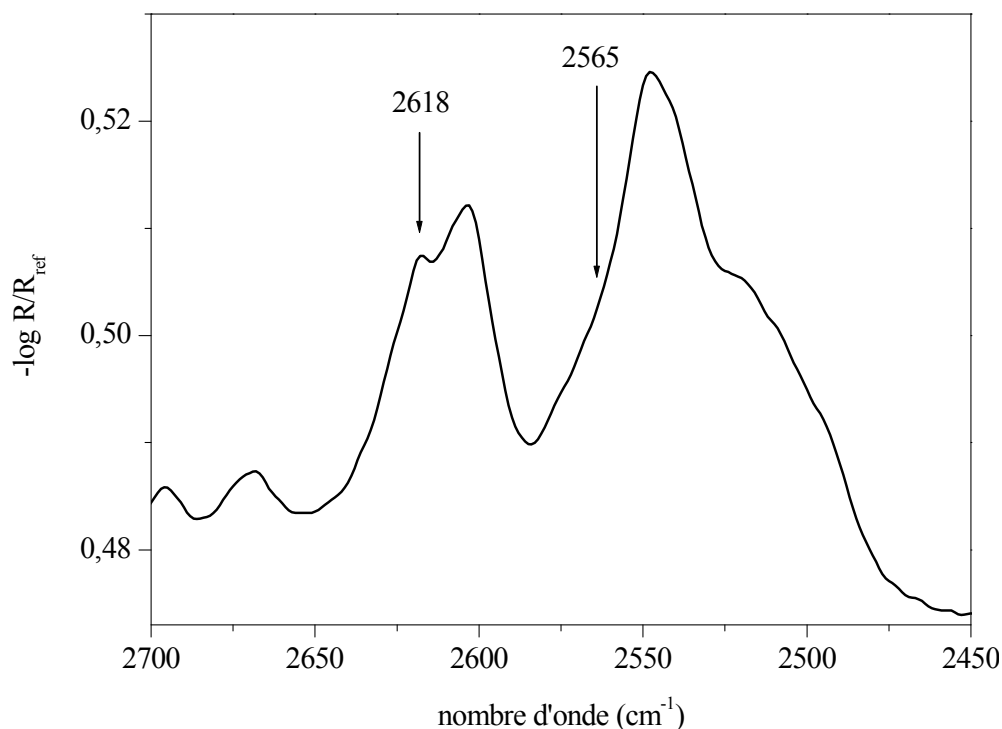


Figure III. 24 : spectre de réflexion diffuse d'une gibbsite G21 enrichie en OD par mise en suspension dans D₂O, région des vibrations d'élongation O-D.

La deutération de la gibbsite par mise en suspension dans D₂O fait également apparaître sur le spectre infrarouge un signal supplémentaire sous la forme d'un épaulement autour de 2565 cm⁻¹. On peut supposer que le protocole utilisé pour deutérer la gibbsite favorise l'échange H↔D en surface par rapport au volume. Ce signal, déjà observé précédemment (Phambu *et al.*, 2000), serait relatif aux hydroxyles de surface et

correspondrait au signal à 3459 cm^{-1} dans la gamme des OH, en accord avec les valeurs de constante de force et d'anharmonicité estimées pour ces gammes spectrales.

§3.2.2. Estimation des longueurs des liaisons O-H

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la relation entre la longueur et la nature de la liaison O-H et la fréquence de vibration. Parmi les premiers travaux, ceux de Herzberg ont montré l'existence d'une relation linéaire entre le nombre d'onde harmonique ω et la longueur de la liaison O-H à l'équilibre r_e de quatre groupements (Tableau III. 7) :

$$[\text{III. 4}] \quad \Delta\omega/\Delta r_e = -135\text{ cm}^{-1}/0,01\text{ \AA} \quad (\text{Herzberg, 1950})$$

Cette loi empirique a été confirmée et validée par d'autres travaux portant sur une large gamme de systèmes : eau, acides carboxyliques, acides minéraux, kaolinite...(Burneau, 1973 ; Novak, 1974 ; Novak, 1975 ; Zamama, 1984).

groupement O-H	nombre d'onde harmonique (cm^{-1})	distance O-H à l'équilibre ($\text{\AA}$)
HO-D	3890	0,9572
HO $\cdot$	3735	0,9706
HO $\cdot$	3190	1,010
HO $^+$	2920	1,030

Tableau III. 7 : nombre d'onde harmonique de la vibration d'élongation O-H en fonction de la distance O-H (Herzberg, 1950).

La variation correspondante de la constante de force d'une liaison OH est de $-57,2\text{ N.m}^{-1}$ pour $0,01\text{ \AA}$. Pour la série de nombres d'onde harmoniques caractérisant notre échantillon, la gamme de $f_{\Delta r_{\Delta r}}$ s'étend sur 62 N.m^{-1} (Tableau III. 6). On estime donc que toutes les liaisons O-H de la structure sont comprises dans un intervalle de $0,012\text{ \AA}$. Or les données cristallographiques fournissent des valeurs allant de $0,75\text{ \AA}$ à $0,88\text{ \AA}$, soit s'étalant sur une gamme dix fois plus importante, de $0,13\text{ \AA}$ (Saalfeld et Wedde, 1974). Ces longueurs de liaisons ne sont pas satisfaisantes car d'une part elles sont trop dispersées et d'autre part les distances semblent trop faibles pour ce type de liaison O-H. En se référant au Tableau III. 7 et à l'équation [III. 4], on peut en effet supposer que les liaisons ont plutôt une longueur de l'ordre de $0,955 \pm 0,005\text{ \AA}$ à $0,967 \pm 0,005\text{ \AA}$, les liaisons les plus courtes correspondant aux OH les moins impliqués dans des liaisons hydrogène (n° 1, 2 et 4).

L'analyse approfondie des spectres infrarouge et Raman de la gibbsite dans la région des vibrations d'élongation O-H nous a permis :

- d'attribuer plus précisément les spectres, en confirmant la présence à 3459 cm^{-1} d'un pic relatif à la surface sur le spectre infrarouge et en mettant en évidence un couplage entre les OH n° 2 et 4 ;
- de valider les orientations des liaisons O-H telles qu'elles sont déterminées par diffraction des rayons X ;
- de déterminer des valeurs pour les longueurs de liaison O-H plus proches de la réalité que celles données par DRX.

II.4. Approche prospective : simulation des spectres infrarouge et Raman

Afin d'identifier le fonctionnement vibrationnel de l'ensemble constitué des groupements hydroxyles, nous avons simulé les spectres infrarouge et Raman de la gibbsite dans la région des vibrations d'élongation O-H en se fondant sur les nouvelles informations structurales (présentées au paragraphe précédent), à l'aide de modèles physiques simples. Ceci doit permettre de confirmer ou non les différentes hypothèses formulées précédemment, en particulier en ce qui concerne les vibrations d'élongation spécifiques à la surface et les distances O-H dans la structure.

II.4.1. Principe de la simulation des spectres infrarouge et Raman

Le spectre infrarouge est simulé à partir de termes d'interaction dipôle-dipôle : chaque OH est considéré comme un dipôle et son interaction avec les OH voisins est calculée en considérant les 23 autres OH de la maille ainsi que ceux des 26 mailles voisines, soit un total de $23 + 26 \times 24 = 647$ interactions. Le terme d'interaction W_{12} est fonction des variations de moment dipolaire p_1 et p_2 de chacun des deux dipôles considérés, séparés d'une distance S , ainsi que d'un terme d'interaction dipolaire ϕ_{12} :

$$[\text{III. 5}] \quad W_{12} = \frac{p_1 \cdot p_2 \cdot \phi_{12}}{4\pi\epsilon_0 S^3} \quad \text{avec} \quad \phi_{12} = \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 - 3(\vec{s} \cdot \vec{e}_1)(\vec{s} \cdot \vec{e}_2)$$

avec les vecteurs e_1 et e_2 unitaires colinéaires aux vecteurs p_1 et p_2 (représentants les liaisons O-H) et le vecteur s unitaire colinéaire à la direction qui relie les deux points sur lesquels sont centrés les dipôles (distants de S).

Si les dipôles oscillent au voisinage de leur position d'équilibre (indicée 0) suivant la coordonnée d'élongation R, la constante de force de l'interaction s'écrira, dans l'approximation harmonique :

$$[III. 6] \quad F_{12} = \left(\frac{\partial^2 W_{12}}{\partial R_1 \partial R_2} \right)_0 \quad \text{soit} \quad F_{12} = \left(\frac{\partial p_1}{\partial R_1} \right)_0 \left(\frac{\partial p_2}{\partial R_2} \right)_0 \cdot \phi_{12} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0 S^3}$$

Pour des dipôles identiques du point de vue chimique :

$$[III. 7] \quad F'_{12} = \left(\frac{\partial p}{\partial R} \right)_0^2 \cdot \phi_{12} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0 S^3}$$

Ainsi, le signe de F'_{12} est déterminé par la fonction d'interaction ϕ_{12} : pour les groupements OH, F'_{12} sera positif lorsque les vecteurs OH₁ et OH₂ auront environ la même direction et le même sens. Il sera négatif pour deux vecteurs ayant environ la même direction mais un sens opposé. Enfin, l'interaction sera nulle pour des groupements OH orthogonaux. C'est-à-dire que le terme d'interaction sera quasiment nul entre un OH orienté dans le plan des feuillets (n° 1, 2 ou 4) et un OH orienté environ perpendiculairement aux plans des feuillets (n° 3, 5 ou 6).

A partir de l'équation [III. 7], on peut écrire la matrice des interactions [F] sur la base des coordonnées internes, puis la matrice [FG], avec $[G] = 1/\mu_{OH}$ dans notre cas. Les valeurs propres de cette matrice [FG] obtenues par la diagonalisation permettent de calculer (i) l'énergie de chaque niveau vibrationnel, c'est-à-dire la fréquence (ou nombre d'onde) de la vibration et (ii) les vecteurs propres, donc le mode de vibration écrit sur la base des coordonnées internes d'élongation OH. On pourra en déduire dans l'approximation dipolaire la variation de moment dipolaire associée à cette vibration, c'est-à-dire l'intensité infrarouge relative à une fréquence donnée : elle correspond au carré de la norme du vecteur de variation de moment dipolaire. Celui-ci est écrit comme la combinaison des différentes variations de moment dipolaire de chaque OH dont les variations sont pondérées par les coefficients des vecteurs propres obtenus lors de la diagonalisation de la matrice [FG]. Les intensités et les positions des pics des spectres Raman sont également calculées sur la base de ces calculs : les tenseurs de variation de polarisabilité sont exprimés dans l'approximation des sommes de polarisabilités de liaison pour chacun des modes de vibration existants définis précédemment par la matrice [FG]. L'intensité relative de la diffusion Raman, sans orientation privilégiée, correspond à la somme des carrés des éléments du tenseur associé à une vibration.

Un premier calcul est effectué à partir des données expérimentales du Tableau III. 6. Puis les valeurs calculées sont améliorées par itération successives afin de représenter au mieux les spectres infrarouge et Raman expérimentaux (positions et intensités relatives des bandes), en faisant varier d'une part l'orientation des liaisons OH (de $\pm 10^\circ$ au maximum) et d'autre part les valeurs de k (termes diagonaux) ou $f_{\Delta r \Delta r}$ et $\delta p / \delta R$. L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau III. 8, les résultats détaillés étant présentés en annexe C.

nombre d'onde (cm^{-1})	intensité		composantes principales
	infrarouge	Raman	
3623	-	100	OH ₁
3622,6	77	-	
3621,1	-	2	
3617	33	-	
3527,9	-	82	OH ₂ + OH ₄
3526,6	-	-	
3526,2	-	2	
3522,6	100	-	
3521	-	49	
3519,6	89	-	
3511,2	8	-	
3510	31	-	
3450,2	-	53	OH ₆
3448,4	-	1	
3444,6	25	-	
3438,5	-	43	
3422,3	-	3	OH ₃ + OH ₅
3390	48	-	
3375	66	-	
3370	-	13	
3360,5	-	3	
3357,3	-	27	
3355,7	-	-	
3342,4	69	-	

Tableau III. 8 : principaux résultats des simulations des spectres infrarouge et Raman de la gibbsite (intensités relatives). Les intensités infrarouge et Raman sont normalisées à 100 par rapport à la composante la plus intense.

III.4.2. Spectre infrarouge

Sur la base de ces résultats, le spectre est tracé à partir de lorentziennes dont l'aire intégrée correspond à l'intensité calculée à chaque nombre d'onde. On obtient le spectre

infrarouge présenté sur la Figure III. 25. L'adéquation entre le spectre simulé et le spectre obtenu expérimentalement est bonne. Les positions des maxima d'intensité correspondent parfaitement. Les intensités relatives sont également en bon accord avec l'expérience, sauf dans la zone comprise entre 3420 cm^{-1} et 3480 cm^{-1} , c'est-à-dire celle qui correspond expérimentalement aux modes de vibrations d'élongation d'OH associés à la surface. Il est probable que la différence d'intensité à cet endroit provient d'une mauvaise soustraction du signal relatif à la surface sur le spectre expérimental, par sous-estimation de l'intensité de cette vibration ou de la largeur de la bande associée (cf. page 93).

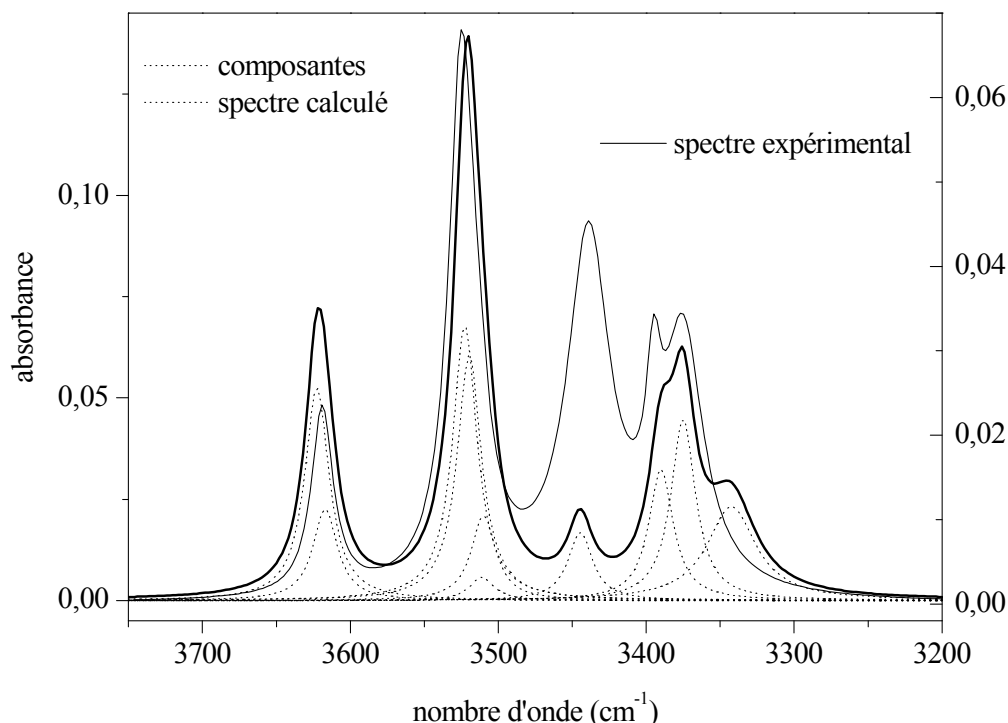


Figure III. 25 : spectre infrarouge simulé (échelle de gauche) et spectre infrarouge expérimental du volume (échelle de droite), gibbsite G21, région des vibrations d'élongation O-H.

On observe également la présence d'une bande supplémentaire à plus bas nombre d'onde, vers 3440 cm^{-1} , qui est absente *a priori* du spectre décomposé dont on a soustrait les composantes relatives à la phase gibbsite, aux sites de surface et à l'eau. Cette vibration, comme celles à 3390 cm^{-1} et 3375 cm^{-1} , est attribuée à des modes de vibration impliquant principalement les groupements OH n° 3 et 5 (cf. Tableau III. 8). Toutefois, cette bande était présente sur les spectres expérimentaux mais avait été attribuée aux vibrations d'élongations de molécules d'eau et donc a été soustraite pour l'obtention du spectre "de volume". Le nombre d'onde relativement bas de la vibration indique que les OH n° 3 et 5 sont impliqués dans des liaisons hydrogène plus fortes par rapport aux autres hydroxyles de la maille. Ces

liaisons hydrogène justifient également une largeur de bande un peu plus importante que les autres.

III.4.3. Spectre Raman

Pour calculer les différents tenseurs de variation de polarisabilité, il est nécessaire de fixer les valeurs relatives de $\Delta\alpha_{//}$ et $\Delta\alpha_{\perp}$ l'une par rapport à l'autre. Nous avons constaté lors des calculs présentés page 96 que le rapport de ces deux valeurs est différent selon qu'il s'agira d'hydroxyles dans le plan ou hors du plan des feuillets, le rapport étant plus grand pour les OH contenus dans le plan des feuillets (cf. annexe C). Les valeurs optimisées pour la simulation sont (unités arbitraires) :

$$\Delta\alpha_{//} = 3,1 \text{ et } \Delta\alpha_{\perp} = 0,9 \text{ (groupements OH dans le plan)}$$

$$\Delta\alpha_{//} = 1,2 \text{ et } \Delta\alpha_{\perp} = 0,8 \text{ (groupements OH hors du plan)}$$

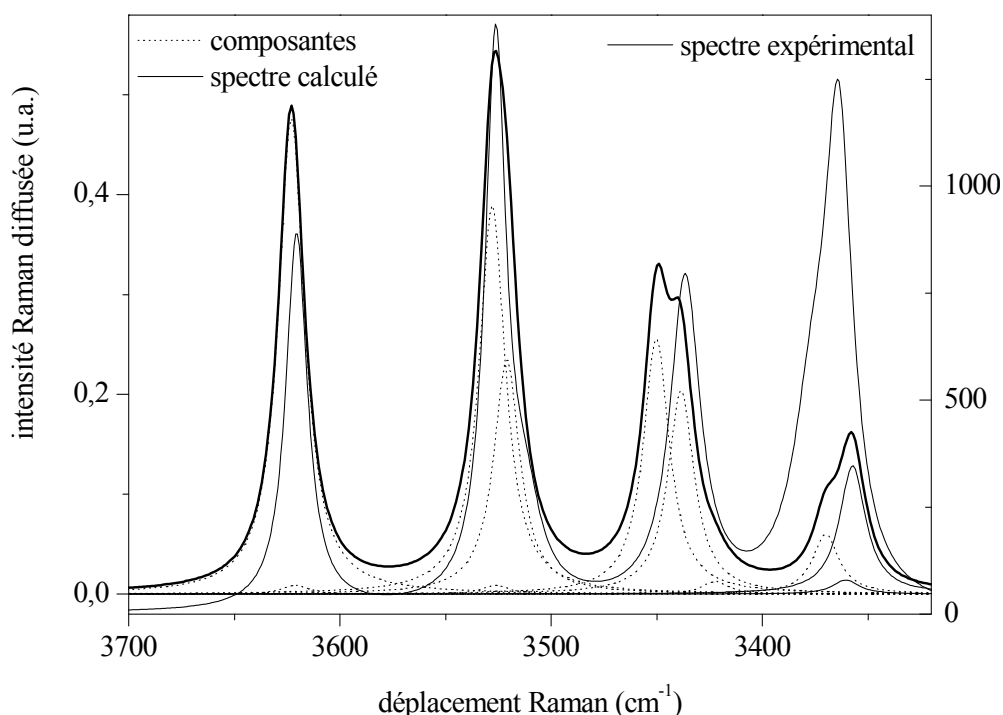


Figure III. 26 : spectre Raman simulé et spectre Raman expérimental, gibbsite G21, région des vibrations d'élongations O-H.

Le spectre simulé est présenté sur la Figure III. 26 en comparaison avec le spectre obtenu expérimentalement. Comme en infrarouge, l'adéquation entre les deux spectres est excellente : -on retrouve quatre bandes aux mêmes positions et avec des intensités relatives similaires. La correspondance est toutefois un peu moins bonne aux plus bas nombres d'onde,

l'intensité du signal étant trop faible sur le spectre simulé par rapport à l'expérience. Ce phénomène peut être expliqué par une moins bonne représentation du modèle utilisé pour cette région du spectre Raman : l'utilisation d'une combinaison linéaire des tenseurs de polarisabilité ne semble pas idéale pour décrire un mode lorsqu'il y a un couplage fort entre plusieurs OH.

II.4.4. Les groupements OH dans la maille de gibbsite

Les principaux résultats de la simulation sont résumés dans le Tableau III. 8. Le groupe d'espace de la gibbsite étant centrosymétrique, la règle d'exclusion est bien respectée : les vibrations actives en infrarouge (modes A_u et B_u) sont interdites en Raman (modes actifs A_g et B_g) et inversement. Par ailleurs, le spectre de vibration calculé s'étend sur la même gamme de nombres d'onde que les spectres expérimentaux. Les paramètres ajustés tels que la position des atomes d'hydrogène ou les constantes de force restent relativement proches des valeurs expérimentales : peu de modifications ont été nécessaires à l'ajustement des spectres (Tableau III. 9 et Tableau III. 10).

n°	distance O-H exp. (Å)	distance O-H calc. (Å)
1	0,75	0,955
2	0,78	0,955
3	0,84	0,967
4	0,88	0,955
5	0,88	0,967
6	0,86	0,967

Tableau III. 9 : comparaison des distances O-H calculées à partir des spectres de vibration (calc.) et déterminées par Saalfeld et Wedde (exp.) (cf. page 101).

n°	k expérimentaux (N.m ⁻¹)	k ajustées (N.m ⁻¹)
1	728	731,5
2	689	693
4	689	692,4
6	655	652
3	638	651
5	631	631

Tableau III. 10 : constantes de force expérimentales (cf. Tableau III. 6 page 100) et ajustées.

On trouve 10 modes intenses en infrarouge et 11 autres en Raman, à des nombres d'onde différents, soit un total de 21 pics au lieu des 6 préalablement attendus dans l'hypothèse d'absence de couplage, d'après les travaux de Wang et Johnston et Phambu *et al.* (Phambu, 1996 ; Phambu *et al.*, 2000 ; Wang et Johnston, 2000). En particulier, on constate que la bande centrée autour 3520 cm^{-1} est constituée d'un nombre important de pics (au lieu des deux attendus). Ceci est explicable par un couplage fort entre les OH n° 2 et 4 comme cela était déjà supposé lors de l'interprétation des spectres Raman orientés (cf. page 97) et des spectres deutérés (cf. page 100). Les OH n° 3 et 5 seraient également fortement couplés, alors que rien n'avait été détecté sur les spectres expérimentaux. On retrouve cet effet du couplage dans la valeur des constantes de force, celle relative à l'OH n° 3 étant celle qui est la plus modifiée par rapport aux spectres expérimentaux. Le paramètre qui varie le plus par rapport à l'expérience reste cependant la longueur des liaisons O-H, elle est augmentée en particulier de plus de 20 % pour l'OH n° 1.

§§§. Conclusion

Les spectrométries vibrationnelles infrarouge et Raman se révèlent particulièrement bien adaptées à l'étude de la structure des groupements O-H de la gibbsite. L'étude *in situ* confirme la présence d'une bande à 3459 cm^{-1} sur le spectre infrarouge relative aux groupements O-H situés sur les faces latérales de la gibbsite. Elle est attribuée plus précisément aux vibrations de molécules d'eau adsorbée et fortement liées aux sites des faces latérales. Par ailleurs, une composante similaire est mise en évidence dans la région des vibrations de déformation Al-O-H, autour de 1025 cm^{-1} . Elle est attribuée aux vibrations de groupements de surface situés sur les faces basales et/ou latérales. La mise en évidence de ce signal de surface aux bas nombres d'onde doit permettre de faciliter l'étude de la réactivité de surface de la gibbsite en solution aqueuse car, contrairement à la bande située à 3459 cm^{-1} , elle ne pourra être masquée par le signal de l'eau pour des spectres enregistrés *in situ*.

L'analyse approfondie des spectres infrarouge et Raman dans la région des vibrations d'élongations O-H permet de préciser la structure cristallographique définie jusqu'alors par DRX. Si les positions des atomes d'aluminium et d'oxygène ainsi déterminées n'ont pas de raison d'être modifiées au vu des spectres de vibration, celles des atomes d'hydrogène ne sont pas suffisamment précises : les orientations des liaisons O-H apparaissent exactes à quelques degrés près, mais les distances O-H ont été largement sous-estimées par les études structurales

fondées sur la DRX. Les valeurs ont pu être réajustées d'après les nombres d'ondes des vibrations mesurés sur les spectres infrarouge et Raman, puis validées grâce à un modèle physique simple d'interaction dipôle-dipôle. Par ailleurs, cette étude met en évidence l'existence d'un couplage fort entre les groupements OH n° 2 et 4 d'une part et entre les groupements OH n° 3 et 5 d'autre part.

La modification des longueurs des liaisons O-H et la mise en évidence d'interactions fortes entre certains groupements posent question quant à la compréhension de la réactivité de surface de la gibbsite et à l'interprétation de mesures macroscopiques :

- Quelles seront les conséquences de ces nouvelles valeurs expérimentales de distance O-H sur les modèles de complexation de surface permettant de déterminer les pKa de sites ?
- Peut-on vraiment continuer à considérer des sites indépendants les uns des autres, tant du point de vue chimique que vibrationnel ? Nos observations permettent de penser qu'il existe en surface un réseau complexe de liaisons hydrogène entre les différents sites OH et avec les molécules d'eau : comment ce réseau intervient-il ? Comment modéliser alors la réactivité des différents sites de surface ?

Chapitre IV

Réactivité des sites de surface

I. Réactivité chimique de surface vis-à-vis de H^+ et OH^- : titrages potentiométriques	113
<i>I.1. Influence du conditionnement du solide</i>	<i>114</i>
<i>I.2. Allure générale des courbes de titrage</i>	<i>116</i>
I.2.1. Influences du pH initial des suspensions sur les courbes de titrage	116
I.2.2. Origine des hystérèses.....	120
I.2.3. Conditions d'équilibre : cinétique	122
<i>I.3. Charge de surface.....</i>	<i>124</i>
I.3.1. Estimation du point de charge nulle.....	126
I.3.2. Influence de l'aire spécifique	130
<i>I.4. Conclusion.....</i>	<i>132</i>
II. Adsorption du sulfate	133
<i>II.1. Suivi in situ par spectrométrie infrarouge.....</i>	<i>134</i>
II.1.1. Mesure de la quantité de sulfate en solution.....	134
II.1.2. Consommation de protons au cours de l'adsorption	136
II.1.3. Analyse des spectres infrarouge des suspensions de gibbsite.....	136
<i>II.2. Suivi in situ par spectrométrie Raman</i>	<i>140</i>
II.2.1. Obtention des spectres des suspensions.....	140
II.2.2. Adsorption du sulfate.....	142
<i>II.4. Conclusion.....</i>	<i>144</i>
III. Conclusion	145

Les chapitres précédents ont permis de définir et de caractériser les hétérogénéités structurales, chimiques et morphologiques microscopiques de nos échantillons de gibbsite. Quelles seront les conséquences de telles hétérogénéités sur la réactivité chimique macroscopique ? Peut-on les observer avec les outils dont on dispose ? Afin d'apporter des éléments de réponse à ces questions, nous avons dans un premier temps réalisé des titrages potentiométriques. En effet, à partir de ces expériences, connaissant l'aire spécifique de l'échantillon, il est potentiellement possible de décrire la charge de surface, en fonction du pH et de la force ionique, en terme de point de charge nulle et de réactivité comparée des sites des faces latérales et basales. Cependant, cela nécessite de résoudre des problèmes expérimentaux, en particulier de déterminer les conditions d'équilibre cinétique, ainsi que les paramètres permettant un conditionnement "propre" et reproductible des échantillons.

Dans un deuxième temps, une approche prospective du suivi *in situ* de l'adsorption du sulfate par les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman est réalisée afin d'étudier l'évolution des caractéristiques structurales de l'interface au cours de l'adsorption. On espère ainsi, par ce changement de sonde, obtenir des informations sur les sites de surface du solide et sur la quantité et la géométrie des espèces adsorbées.

J. Réactivité chimique de surface vis-à-vis de H^+ et OH^- : titrages potentiométriques

Les titrages potentiométriques consistent à mesurer la quantité de protons ou d'hydroxydes consommés par la surface d'un solide en fonction du pH afin de déterminer la charge portée par cette surface. Pour cela, l'ajout d'une quantité connue d'acide et de base à une suspension de concentration connue est comparée à la quantité ajoutée pour la solution seule (ou "blanc"), pour atteindre un même pH à une même force ionique. La différence de consommation entre la suspension et la solution seule est attribuée à l'adsorption de protons/hydroxydes par la surface et permet de déterminer la charge de surface. Le point de charge nulle pzc, en l'absence d'adsorption spécifique avérée de cations et/ou d'anions, est défini au point d'intersection des courbes de titrage réalisées à différentes forces ioniques.

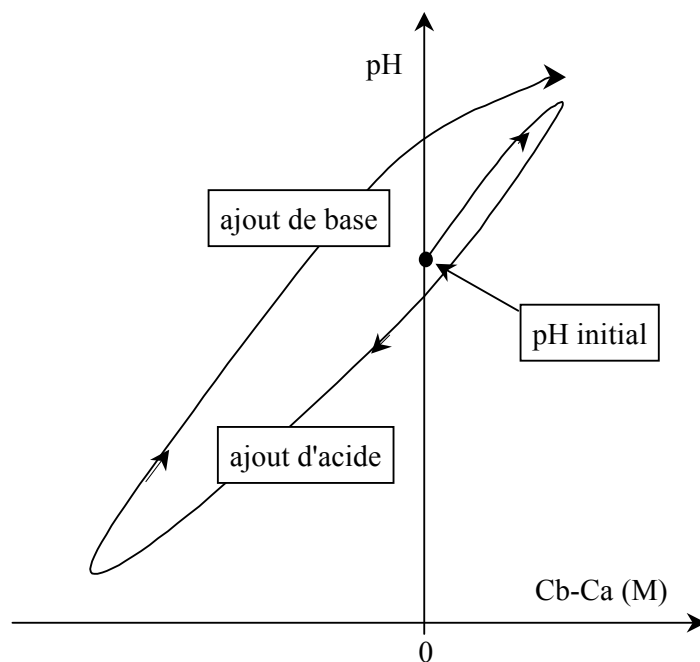


Figure IV. 1 : schématisation d'une courbe de titrage expérimentale de gibbsite.

Le type de courbes obtenues pour des suspensions de gibbsite est schématisée sur la Figure IV. 1. Celles-ci présentent systématiquement une hystérèse du fait que les bras de la courbe correspondant à un ajout de base et un ajout d'acide ne passent pas par les mêmes points. Ces expériences qui paraissaient simples se sont révélées extrêmement complexes en raison du très grand nombre de processus réellement impliqués. En particulier, nous nous sommes intéressés à l'influence des conditions de préparation du solide ainsi qu'à la détermination des temps nécessaires pour atteindre un état stable du système.

3.1. Influence du conditionnement du solide

Les échantillons de gibbsite sont synthétisés par vieillissement spontané d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium (cf. chapitre II). Lorsque la cristallisation de la gibbsite est achevée, il est alors nécessaire de séparer proprement la phase solide de la solution concentrée d'aluminate restante afin d'obtenir des cristaux de gibbsite "propres" et d'éviter en particulier une éventuelle recristallisation de résidus de la solution sursaturée. Pour cela, une étude préliminaire du procédé de lavage a été réalisée pour s'assurer de l'élimination totale de l'aluminium dans la solution de lavage. Puis ce procédé a été adapté pour permettre un contrôle optimal de l'état de la surface des cristaux, en particulier présentant une charge de surface initiale équivalente d'un échantillon à l'autre.

Les détails de l'étude sont présentés en annexe F. Nous avons montré que, pour contrôler l'état chimique initial de la surface (taux de protonation, absence de contre-ions), un protocole de conditionnement des échantillons de gibbsite par lavages en milieu acidifié (pH = 4) suivis d'une dialyse (par de l'eau Milli-Q renouvelée quotidiennement) est nécessaire. En effet, les échantillons de gibbsite non dialysés, séchés, puis remis en suspension ne permettent pas d'effectuer des titrages potentiométriques dans de bonnes conditions, c'est-à-dire d'obtenir des courbes reproductibles et interprétables à l'aide de mécanismes réactionnels simples. Dans ces conditions, les courbes présentent une grande variabilité de pH initial, les hystérèses sont très importantes et non reproductibles. Il est donc difficile de déterminer les points d'équilibre. Il est probable que ces phénomènes sont liés à l'absence de contrôle de l'état initial de surface des échantillons : la présence en surface des échantillons de résidus de synthèse et de lavage (sodium, nitrate, aluminate...) et des taux de protonation et d'hydratation variables en raison du séchage sont des paramètres qui d'une part, peuvent difficilement être quantifiés et d'autre part, apportent des ions supplémentaires en solution dont on ne connaît ni les concentrations, ni la nature, ni les propriétés physico-chimiques (capacités d'adsorption/désorption, propriétés acido-basiques, déplacement d'équilibre de dissolution...).

En revanche, la dialyse semble conduire à un état initial de surface *a priori* reproductible du point de vue des titrages potentiométriques : aucun ion n'est détecté dans la suspension ou en surface à la fin du cycle de conditionnement et les fluctuations du pH initial des suspensions sont réduites. Cette méthode permet également de limiter la taille des hystérèses et de les rendre reproductibles d'un échantillon à l'autre. Par ailleurs, nous avons vérifié que la structure du volume n'est pas modifiée lors des différentes étapes du protocole. Ainsi, le contrôle du solide lors de sa préparation et de son conditionnement assure une bonne maîtrise et donc une reproductibilité des propriétés physico-chimiques de surface de la gibbsite d'un échantillon à l'autre.

On souligne ici l'importance de la préparation de l'échantillon pour la détermination de charges de surface à partir de titrages potentiométriques. Ceci vient s'ajouter à l'ensemble des paramètres physico-chimiques des solides qui influencent la charge de surface : nature et densité de sites, hétérogénéités structurales et morphologiques... Afin de s'affranchir au maximum de processus "parasites", l'étude de la charge de surface de la gibbsite par titrages potentiométriques est donc réalisée uniquement à partir d'échantillons lavés en milieu acidifié et dialysés (cf. protocoles en annexe D et F).

J.2.1. Influences du pH initial des suspensions sur les courbes de titrage

Bien que plus reproductibles que dans le cas d'échantillons simplement séchés, les valeurs de pH initial mesurées pour des échantillons dialysés varient en fonction de la force ionique, de la concentration de la suspension et de la durée de la dialyse en particulier. Pour essayer d'expliquer les processus mis en jeu, nous avons étudié d'une part l'évolution du pH initial des suspensions en fonction de la force ionique et d'autre part les conséquences de ce pH initial sur les expériences de titrage.

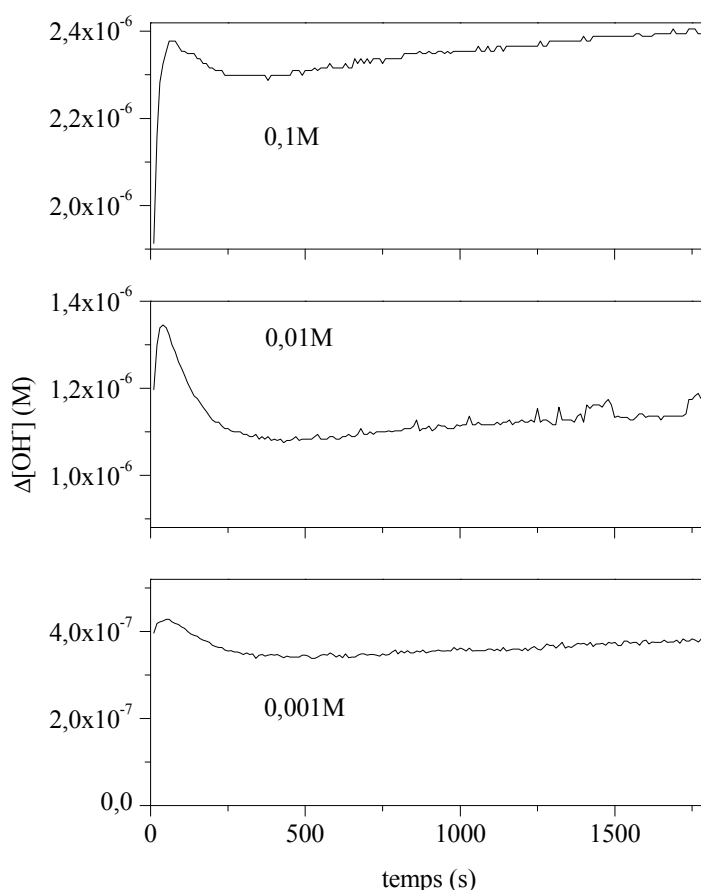


Figure IV. 2 : évolution dans le temps de la concentration en OH^- dans les suspensions de gibbsite en fonction de la force ionique. Gibbsite de type G21, environ précisément 30 g/L ; échelle complète des ordonnées : $5,2 \cdot 10^{-7}$ M ; $\Delta[OH^-] = 10^{-(14-pH)} \cdot 10^{-7}$.

La Figure IV. 2 présente l'évolution de la concentration en OH^- (par rapport à pH 7, pH de l'eau Milli-Q non carbonatée), pour 3 forces ioniques différentes pendant 30 minutes après l'ajout dans les suspensions de gibbsite de $NaNO_3$ à la concentration désirée. L'allure

générale des courbes est similaire : on observe une première augmentation rapide de $[\text{OH}^-]$, suivi d'une diminution progressive jusqu'à un palier et enfin une nouvelle augmentation très lente à des concentrations en OH^- (donc des valeurs de pH) d'autant plus élevées que la force ionique est importante.

Un certain équilibre paraît être atteint après environ 100 s d'agitation, mais la concentration en hydroxyde continue cependant d'augmenter lentement et progressivement, sans jamais atteindre une véritable stabilité, d'autant plus que la force ionique est élevée. On peut supposer que la première partie de la courbe correspond au temps nécessaire pour équilibrer le solide et la solution en fonction de la concentration des espèces présentes. Dans un deuxième temps, on peut faire l'hypothèse de processus secondaires (dissolution, dérive de l'électrode ...) pour expliquer la dérive continue du pH.

La durée totale de cette étape de pré-équilibre des suspensions a été fixée à 1800 s, mais les courbes de la Figure IV. 2 montrent clairement qu'à ce stade, les suspensions ne se trouvent pas véritablement à l'équilibre. Même s'il s'agit de très faibles variations de concentrations (de l'ordre de 10^{-7} M), les conséquences en valeur de pH sont importantes. Afin de déterminer les conséquences de cette variation du pH de pré-équilibre des suspensions, des titrages ont été réalisés pour deux forces ioniques pour trois échantillons identiques, c'est-à-dire provenant de la même synthèse, lavés en milieu acidifié, mais dialysés séparément. Les courbes ainsi obtenues sont comparées du point de vue de la taille de l'hystérèse et de la quantité d'acide ou de base nécessaire pour atteindre un pH donné.

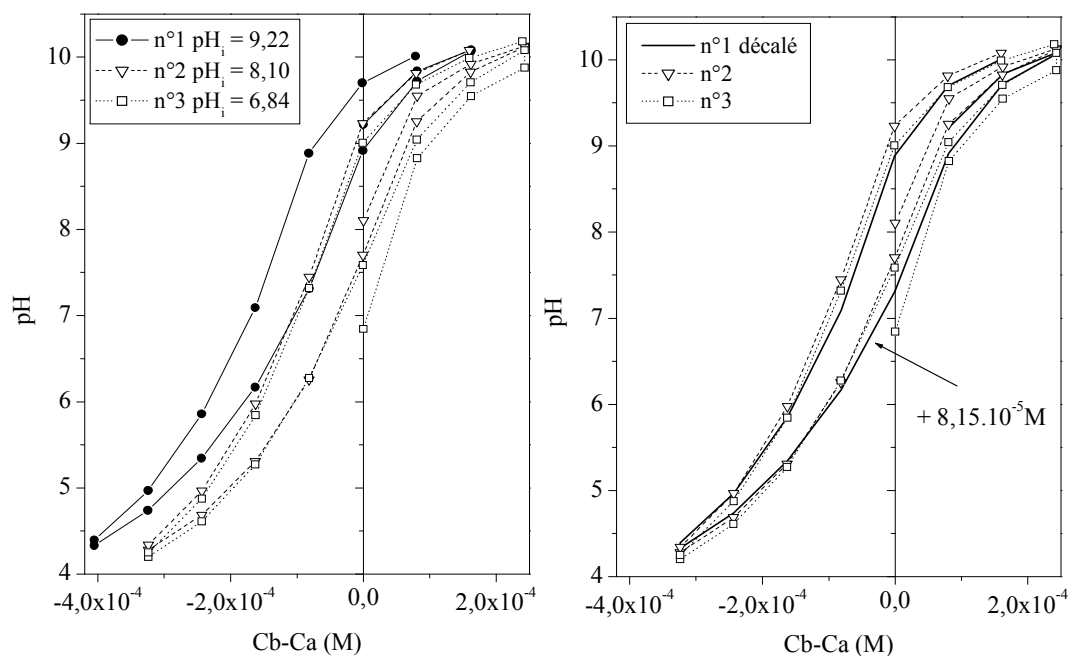


Figure IV. 3 : courbes de titrage originales (à gauche) puis après correction arbitraire en Cb-Ca (à droite). Gibbsite G21, $I = 0,01$ M, 32 g/L, intervalle d'ajout : 600 s, volume d'ajout : 50 μ L.

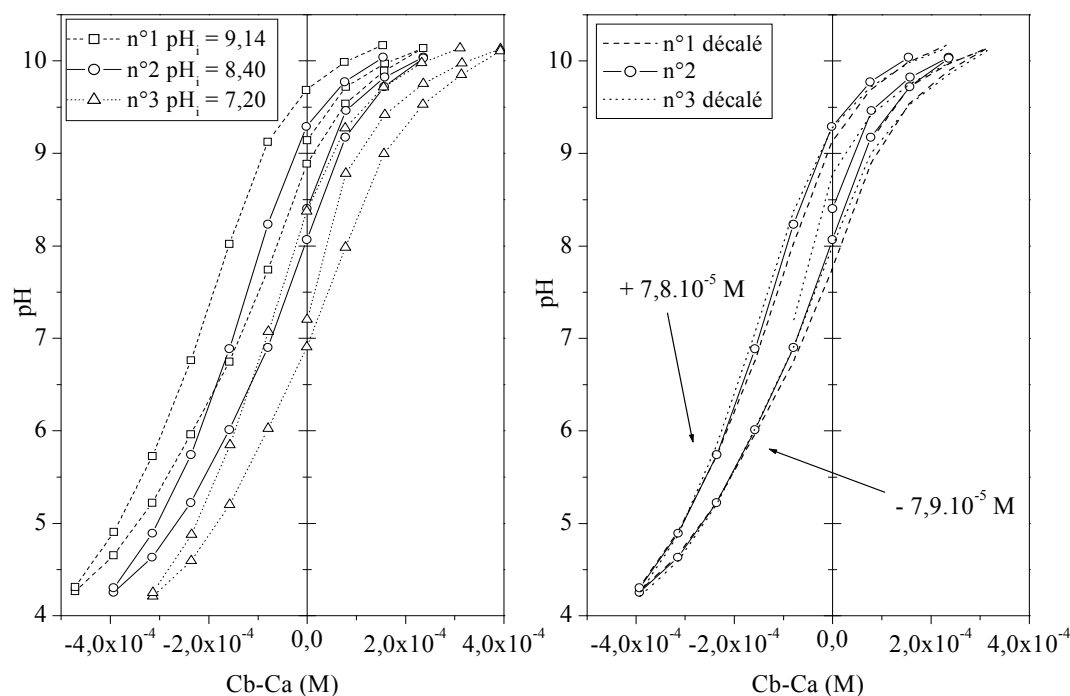


Figure IV. 4 : courbes de titrage originales (à gauche) puis après correction arbitraire en Cb-Ca (à droite). Gibbsite G21, $I = 0,1$ M, 32 g/L, intervalle d'ajout : 600 s, volume d'ajout : 50 μ L.

Les courbes pour deux forces ioniques sont présentées sur les Figure IV. 3 ($I = 0,01$ M) et Figure IV. 4 ($I = 0,1$ M). L'essai n° 1 correspond à une dialyse de 12 jours, l'échantillon de l'essai n° 2 correspond à trois jours supplémentaires de dialyse et l'échantillon de l'essai n° 3 a été titré une première fois après 12 jours de dialyse, relavé 10 minutes en milieu acidifié puis re-dialysé pendant 5 jours. On observe des différences de pH initial importantes d'une suspension à l'autre (cf. Tableau IV. 1), mais cela ne semble pas affecter l'allure générale des courbes de titrage. En effet, une simple translation des courbes selon Cb-Ca (positive ou négative) permet de les superposer parfaitement, pour les deux forces ioniques. La valeur du déplacement est d'environ 8.10^{-5} M, c'est-à-dire la quantité de protons ou d'hydroxydes contenue dans une goutte ajoutée ($50 \mu\text{L}$ à $0,1$ M pour un volume total d'environ 60 mL), ce qui représente environ 10% de la quantité totale d'acide ou de base ajoutée.

	0,01 M	0,1 M
essai n° 1	9,22	9,14
essai n° 2	8,10	8,40
essai n° 3	6,84	7,20

Tableau IV. 1 : valeur de pH de pré-équilibre pour un même échantillon de gibbsite (type G21), pour deux forces ioniques et des durées de dialyse variables.

Alors que l'hystérèse semble "maîtrisée", le pH initial fluctue d'un essai à l'autre. Les différentes valeurs de pH de pré-équilibre des trois essais précédents sont présentées dans le Tableau IV. 1. Pour les essais n° 2 et 3, le pH de la suspension à une force ionique $I = 0,01$ M est inférieur à celui de la même suspension à $I = 0,1$ M. C'est l'inverse pour l'essai n° 1, qui par ailleurs se trouve à un pH beaucoup plus élevé. Cette observation nous permet de faire une première hypothèse quant au point de charge nulle de l'échantillon. En effet, lorsqu'on fixe la force ionique, le pH des suspensions évolue de façon à atteindre l'équilibre représenté par les courbes de la Figure IV. 5. Le pH sera plus élevé à force ionique plus élevée quand on se situe en dessous du point de charge nulle. Le comportement s'inverse au-delà de ce point. Ceci nous permet donc en première approximation de situer le point de charge nulle de notre échantillon de gibbsite à un pH compris entre 8,40 et 9,14.

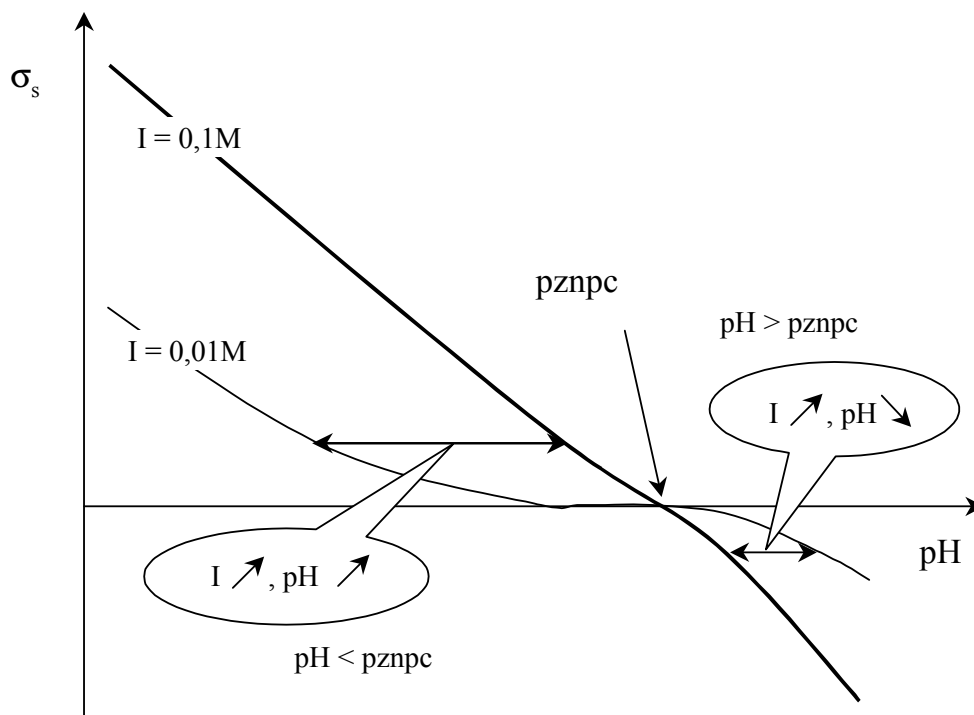


Figure IV. 5 : schématisation des courbes théoriques d'équilibre de la charge de surface en fonction du pH selon la force ionique. pznpc : "point of zero net proton charge" ou point de charge nulle.

Ainsi, l'étape de dialyse semble permettre de conditionner la surface de telle sorte que les hystérèses sont reproductibles quantitativement quelle que soit la valeur du pH initial de la suspension. En revanche, cette variation de pH initial semble indiquer que ce procédé n'est pas suffisant pour maîtriser précisément la protonation initiale de la surface de l'échantillon. Cependant, bien que le protocole de titrage que nous avons utilisé ne permette pas d'obtenir des courbes dont on connaît la position absolue par rapport au pH, il permet une première estimation du point de charge nulle de l'échantillon.

3.2.2. Origine des hystérèses

Après un décalage latéral des courbes de titrage, celles-ci se superposent parfaitement (Figure IV. 3 et Figure IV. 4). C'est-à-dire que l'hystérèse observée est reproductible et indépendante de la protonation initiale du solide de la suspension. Cependant, la taille de cette hystérèse varie avec la force ionique et le pH.

La Figure IV. 6 présente la différence entre les deux bras (ajout d'acide puis ajout de base) de la courbe de titrage en fonction du pH, pour trois forces ioniques. Cette différence est comparée à celle mesurée sur les courbes de titrage des solutions seules (blancs) pour les

mêmes forces ioniques. Dans ce dernier cas, la différence est de l'ordre de 2.10^{-5} M, c'est-à-dire l'équivalent de 20 μ L d'acide ou de base à 0,1 M (volume de la goutte ajoutée). Pour les échantillons de gibbsite, les titrages ont été effectués avec un volume d'ajout plus important (50 μ L). La différence entre les deux bras de la courbe est au maximum de 7.10^{-5} à 9.10^{-5} M, ce qui correspond également à la quantité d'acide ou de base ajoutée à chaque pas. On observe également que l'hystérèse est plus importante aux pH élevés.

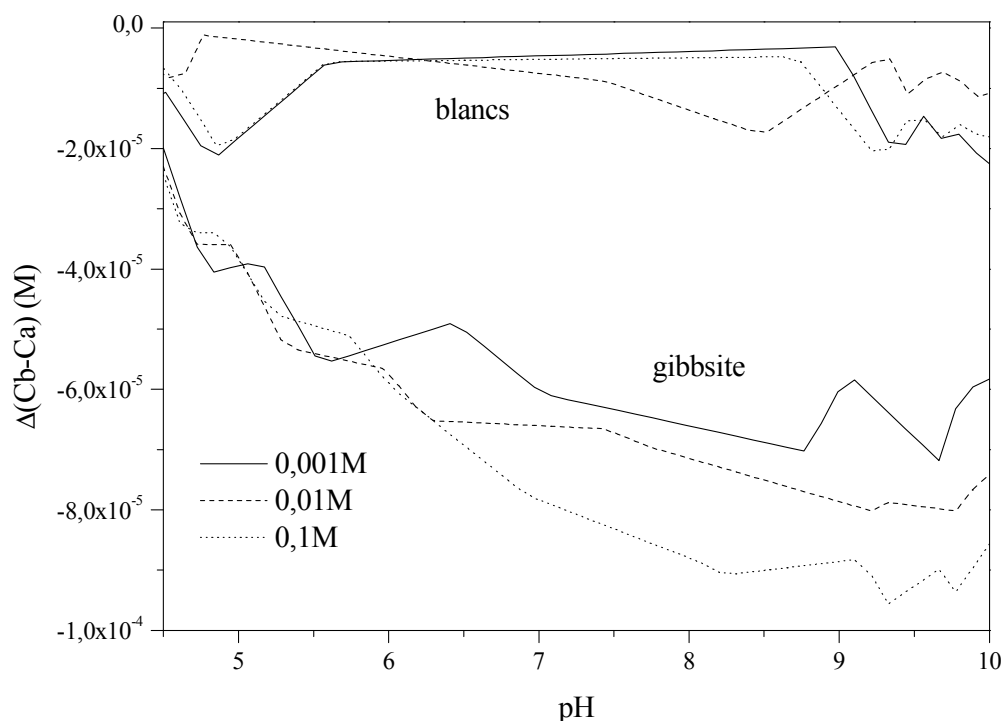


Figure IV. 6 : Hystérèse en fonction de la force ionique. Gibbsite G21, dialysée, 32 g/L, intervalle de temps entre deux ajouts : 600 s, volume d'ajout : 50 μ L. Blancs : titrages de la solution seule, intervalle de temps entre deux ajouts : max. 120 s, volume d'ajout : 20 μ L.

D'après la taille de l'hystérèse des courbes de titrage des suspensions, et par comparaison à celle obtenue pour les blancs, on pourrait penser que cette hystérèse est simplement due à l'incertitude expérimentale sur le volume ajouté à chaque pas, le cumul de l'erreur au fur et à mesure de l'avancement du titrage conduisant à une augmentation progressive de l'hystérèse. Nous avons donc essayé de corriger les courbes en introduisant une erreur de 10 % sur le volume ajouté : cela réduit effectivement l'hystérèse sans toutefois la compenser de façon satisfaisante.

Afin d'essayer de déterminer les causes de cette hystérèse, une expérience a été réalisée pour mesurer la quantité d'aluminium présente en solution à différents moments du

titrage. Même si les quantités détectées sont faibles (de 10^{-6} à 10^{-5} M, pour un échantillon non dialysé), la concentration en aluminium semble augmenter au fur et à mesure de l'ajout d'acide puis diminuer lors de l'ajout de base. Le processus paraît réversible et il est donc possible qu'il y ait un phénomène de dissolution préférentielle de la gibbsite en milieu acide, les espèces dissoutes étant alors susceptibles de consommer des ions OH^- au cours de réactions d'hydroxylation ou de précipitation.

Cependant, on ne peut exclure d'autres hypothèses. En particulier, il peut être envisagé que les réactivités des espèces proton et hydroxyde soient différentes vis-à-vis de la surface de la gibbsite d'un point de vue thermodynamique et/ou cinétique. Par exemple, des écarts à l'équilibre lors de l'ajout de base pourrait éloigner le second "bras" de la courbe de sa position d'équilibre, le cumul de ces retards faisant alors accroître la taille de l'hystérèse au fur et à mesure du titrage. Enfin, on peut également considérer l'hypothèse (formulée précédemment par Rosenqvist *et al.* puis Bickmore *et al.*) d'une participation des sites bi-coordinés des faces basales de la gibbsite qui présenteraient une cinétique de réaction plus lente que les sites mono-coordinés (Bickmore *et al.*, 2004 ; Rosenqvist *et al.*, 2002).

§2.3. Conditions d'équilibre : cinétique

Afin de mieux comprendre les phénomènes se déroulant dans la suspension pendant le titrage, nous avons alors étudié l'évolution cinétique du système à chaque ajout d'acide ou de base. Pour cela, on enregistre le pH toutes les 2 secondes pendant les 600 s de chaque ajout. La Figure IV. 7 montre l'évolution de la consommation de protons ou d'hydroxydes par rapport au pH initial pour 4 points particuliers sur la courbe de titrage. Les consommations de ces deux espèces sont estimées à partir des équations suivantes :

$$\Delta[\text{H}^+] = C_{\text{ajoutée}} - \{10^{-\text{pH}} - 10^{-\text{pH}_0}\} \quad \text{si } \text{pH} < 7$$

$$\Delta[\text{OH}^-] = C_{\text{ajoutée}} - \{10^{-(14-\text{pH})} - 10^{-(14-\text{pH}_0)}\} \quad \text{si } \text{pH} > 7$$

avec pH_0 le pH final de l'ajout précédent et $C_{\text{ajoutée}}$ la concentration d'acide ou de base ajoutée. Une valeur proche de zéro indique une consommation totale de l'espèce ajoutée.

On observe le même comportement pour un ajout d'acide en milieu basique (1) que pour un ajout de base en milieu acide (3) : les protons ou hydroxydes ajoutés sont consommés rapidement (en 1 min environ) et le système est stable sur la durée totale de l'ajout. En revanche, le comportement est totalement différent pour l'ajout d'acide en milieu acide (2) ou de base en milieu basique (4) : les concentrations en protons ou hydroxydes ne se stabilisent jamais, elles tendent vers la valeur initiale, juste avant l'ajout.

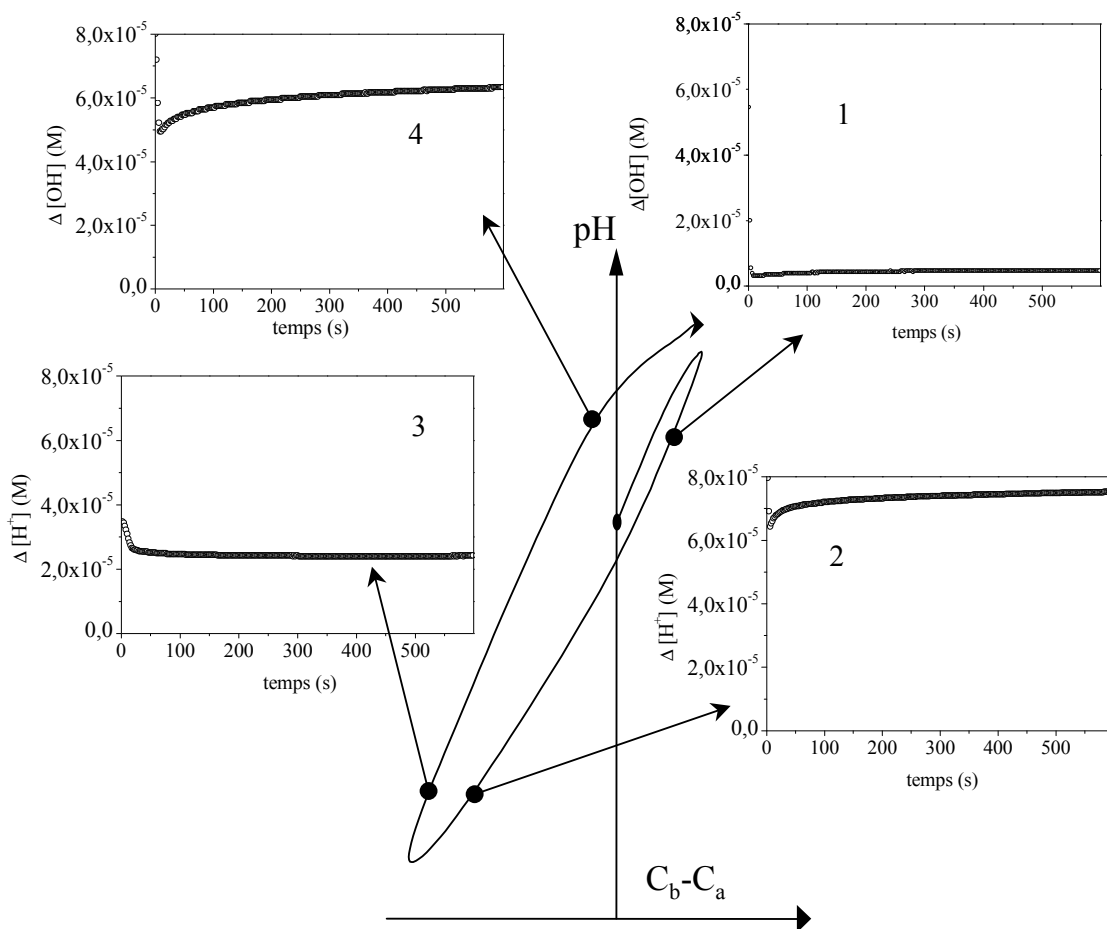


Figure IV. 7 : suivi des concentrations en H^+ ou OH^- des suspensions au cours du titrage en fonction du temps, après ajout de $8,3 \cdot 10^{-5}$ M d'acide ou de base en milieu acide ou basique. Gibbsite type G21, $I = 0,1$ M, 32 g/L, dialysée.

De plus, les quantités consommées semblent également dépendre du pH du milieu et de l'espèce ajoutée, les quantités d'acide ou de base non consommés étant, pour les différentes situations : environ $0,5 \cdot 10^{-5}$ M dans le cas (1), $7 \cdot 10^{-5}$ M dans le cas (2), $2,5 \cdot 10^{-5}$ M dans le cas (3) et $6 \cdot 10^{-5}$ M dans le cas (4). Il paraît en effet logique que la consommation de l'espèce ajoutée est plus importante quand on se trouve dans un milieu où celle-ci est minoritaire (cas 1 et 3). Lors de l'ajout de protons, la réaction est immédiate en milieu basique : la solution contient beaucoup d' OH^- et la surface de la gibbsite est également hydroxylée. De la même manière, lors de l'ajout d'ions OH^- en milieu acide, ceux-ci réagissent très rapidement vis-à-vis des nombreux protons présents en solution et à la surface. En revanche, les équilibres paraissent beaucoup plus lents et complexes lorsqu'on ajoute des protons et des hydroxydes respectivement en milieu acide et basique (cas 2 et 4).

La confrontation de ces observations avec les hypothèses précédemment formulées ne permet pas d'exclure l'un ou l'autre processus : dissolution/précipitation, retard cumulé, différence de capacité d'adsorption du proton et de l'hydroxyde, participation de sites bi-coordinés ayant une réactivité différente... Cela a pour conséquence que, dans l'état actuel de notre connaissance du système, on ne sait pas "corriger" les courbes de titrage pour éliminer l'hystérèse, que ce soit de façon expérimentale par le réajustement du protocole ou par traitement des courbes par le calcul. Cependant, l'analyse des ces courbes en terme de charge de surface est toutefois possible en gardant à l'esprit lors de l'interprétation les incertitudes relatives aux mécanismes mis en jeu au cours des titrages.

4.3. Charge de surface

La Figure IV. 8 représente les trois courbes de titrage d'un même échantillon de gibbsite, pour trois forces ioniques. Le comportement global est cohérent : plus la force ionique est élevée, plus la quantité de protons ou d'hydroxydes à ajouter pour atteindre un pH donné est importante. En revanche, il n'y a pas un point d'intersection unique mais plusieurs pour chacun des bras des courbes de titrage. Il ne sera donc pas possible de mesurer à partir de ces courbes un point de charge nulle avec précision, mais uniquement un intervalle dans lequel celui-ci est situé, ainsi que la variation de la charge de surface en fonction du pH.

La charge σ présente en surface de la gibbsite est calculée à partir des courbes de titrage en considérant uniquement le bras correspondant à l'ajout d'acide, selon l'équation suivante, pour chaque force ionique :

$$[IV. 1] \quad \sigma = \frac{F}{\rho A} \left[(C_A - C_B)_{\text{suspension}} - (C_A - C_B)_{\text{blanc}} \right] \text{ pour chaque valeur de pH}$$

avec F la constante de Faraday (96480 C/mol), ρ la concentration de la suspension (en g/L), A l'aire spécifique du solide (en m²/g) et $C_{A(B)}$ la concentration de l'acide (base) ajoutée (en mol/L).

Le calcul est effectué en choisissant pour aire spécifique l'aire totale (4 m²/g) ou l'aire latérale uniquement (1,5 m²/g). Le bras acide est choisi pour effectuer le calcul car on suppose que c'est celui qui comporte le moins d'erreur : soit l'hystérèse est due à une dissolution préférentielle en milieu acide, soit à un retard cinétique cumulé. Dans les deux cas, les erreurs seront plus importantes sur le deuxième bras, correspondant à l'ajout de base. Les courbes ainsi calculées sont présentées sur la Figure IV. 9.

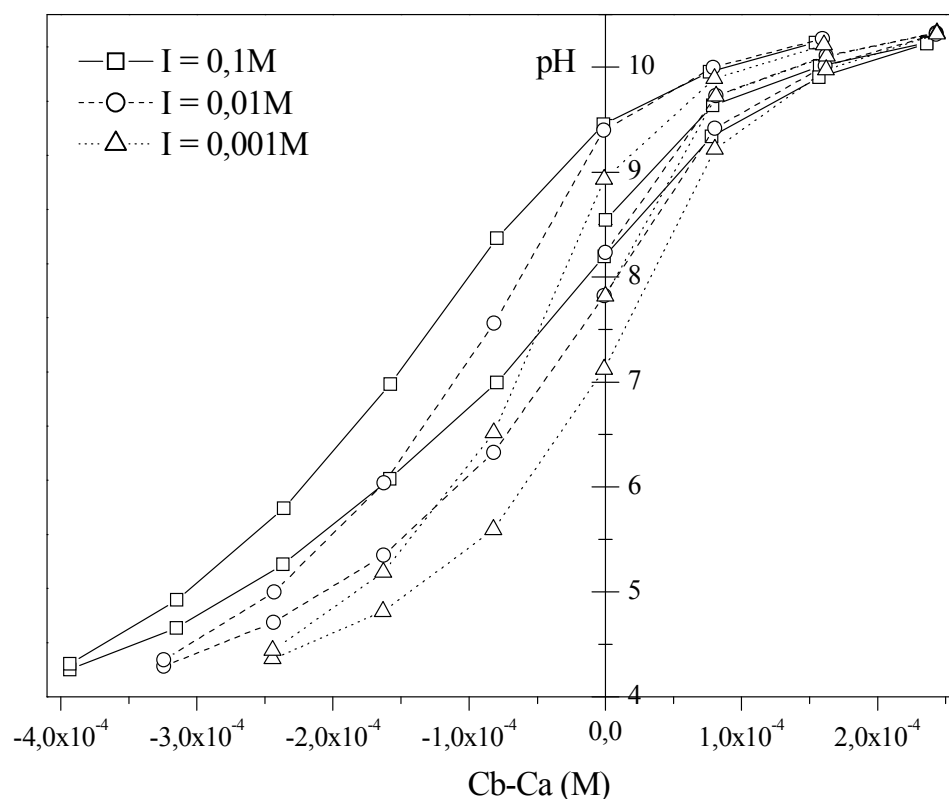


Figure IV. 8 : courbes de titrage d'un même échantillon de gibbsite à trois forces ioniques différentes ($I = 0,1 - 0,01 - 0,001 \text{ M}$). Gibbsite type G21, 32 g/L, intervalle de temps : 600 s, volume ajouté : 50 μL .

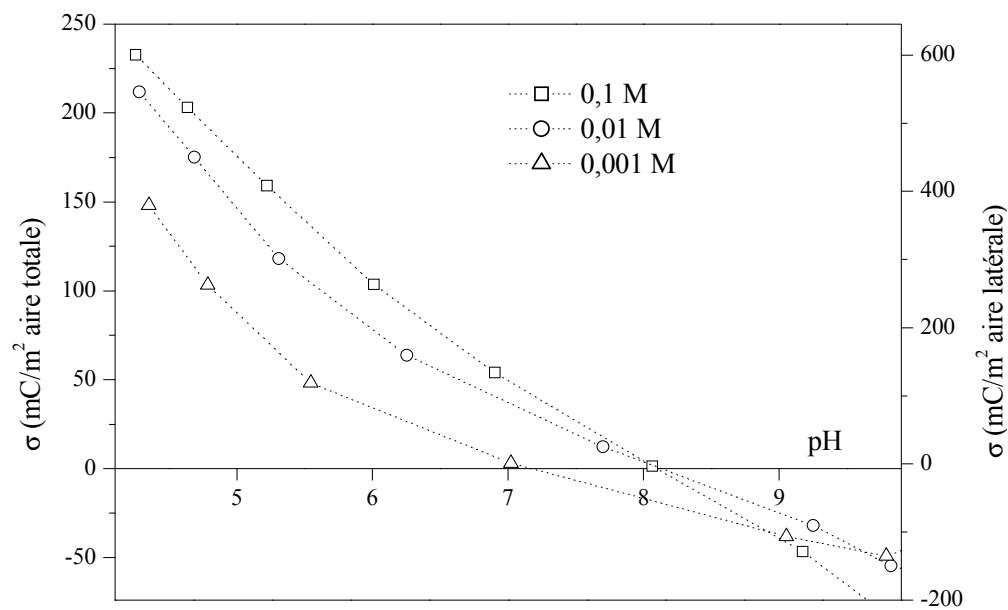


Figure IV. 9 : courbes de charge d'une suspension de gibbsite de type G21, pour trois forces ioniques, en fonction des aires spécifiques totale et latérale.

La position des trois courbes est cohérente avec celle attendue d'un point de vue théorique (Figure IV. 5 page 120). Cependant, on n'observe pas un seul point d'intersection, mais trois : à pH = 8,1 (0,1 M/0,01 M), 8,9 (0,1 M/0,001 M) et 9,6 (0,01 M/0,001 M). Ces valeurs, bien qu'un peu plus dispersées, sont en adéquation avec l'intervalle de pznpc estimé à partir des valeurs de pH initial des suspensions (8,40-9,14 cf. page 119).

Comme nous l'avons vu aux paragraphes précédents, plusieurs paramètres apportent une incertitude sur les mesures : l'hystérèse qui dépend de la force ionique (Figure IV. 6), l'instabilité du pH en fonction de l'espèce ajoutée et du pH de la suspension au moment de l'ajout (Figure IV. 7), le décalage latéral des courbes lié à la variation du pH initial des suspensions (Figure IV. 3 et Figure IV. 4)... Les courbes de charge de surface sont entachées d'une erreur importante que l'on peut estimer (d'après les hystérèses) de $\pm 10 \text{ mC/m}^2$ en milieu acide à $\pm 35 \text{ mC/m}^2$ en milieu basique (en considérant l'aire spécifique totale). Ainsi, par ces expériences de titrages, on est assuré au mieux que l'intervalle de Cb-Ca de chacune des courbes correspond réellement aux charges de surface, mais sans pouvoir déterminer le point d'intersection entre les courbes obtenues pour différentes forces ioniques, donc le point de charge nulle de notre échantillon. Face à cette difficulté à déterminer expérimentalement le point de charge nulle de notre échantillon, nous avons cherché à confronter nos résultats à ceux que peuvent fournir un modèle de complexation de surface.

3.1. Estimation du point de charge nulle

Le modèle MUSIC développé par Hiemstra *et al.* permet d'estimer les constantes intrinsèques de protonation des sites de surface en considérant à la fois la contribution des atomes métalliques et celles d'éventuelles liaisons hydrogène permettant d'aboutir à la compensation de la charge de l'oxygène (Hiemstra *et al.*, 1989 ; Hiemstra *et al.*, 1996). Ces constantes sont systématiquement calculées pour les différents états de protonation possibles des sites de surface identifiés à partir des faces et des structures cristallines considérées. Cette approche repose sur une équation semi-empirique déduite du comportement des espèces monomériques en solution :

$$[\text{IV. 2}] \quad \log K = -19,8 \left\{ \sum s_{\text{Me}} + m s_{\text{H}} + n(1 - s_{\text{H}}) + V \right\}$$

avec s_{Me} la valence de liaison de l'atome métallique (fixé à 0,5 pour Al en site octaédrique dans la gibbsite), s_{H} la valence de liaison de l'atome d'hydrogène impliqué dans une liaison hydrogène (= 0,8 dans la glace) et V la charge formelle de l'atome d'oxygène (soit

-2). Les termes m et n permettent respectivement de représenter le nombre d'orbitales de l'oxygène occupées par une liaison covalente avec l'hydrogène et non-occupées.

Dans le cas de la gibbsite, ces auteurs ont ajusté les valeurs de m et n de façon à représenter au mieux les valeurs de pzc déterminés expérimentalement (Hiemstra *et al.*, 1999). En particulier, le nombre total de liaisons disponibles de l'atome d'oxygène avec des atomes d'hydrogène, représenté par la somme m+n, est fixé à 2 pour les sites mono-coordinés comme pour les sites bi-coordinés alors que dans ce dernier cas, l'atome d'oxygène est engagé dans une liaison Al-O supplémentaire.

Afin de prendre en compte à la fois les liaisons des atomes d'oxygène avec des atomes de la solution et du solide lui-même, nous avons réécrit l'équation [IV. 2] selon :

$$[IV. 3] \quad \log K = -19,8 \left\{ \sum s_{Me} + (m^i s_D^v + n^i s_A^v) + (m^j s_D^e + n^j s_A^e) + V \right\}$$

avec l'indice D représentant une liaison O-H covalente (donneur) ;

l'indice A représentant une orbitale inoccupée sur l'oxygène (accepteur) ;

l'exposant v pour les liaisons avec les atomes de la structure (volume) ;

l'exposant e pour les liaisons avec les atomes de la solution (eau) ;

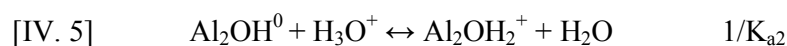
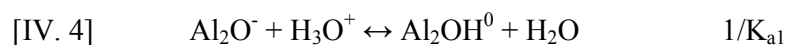
les termes m et n pour représenter le nombre de liaisons de chaque type décrit, l'exposant i pour les liaisons dans le volume et l'exposant j pour les liaisons avec les atomes de la solution.

Par cette équation, on peut rendre compte individuellement de toutes les liaisons possibles ou existantes sur un atome d'oxygène d'un site donné.

Nous l'avons appliqué aux sites bi-coordinés des faces basales ainsi qu'aux sites mono-coordinés des faces latérales. Les deux types de sites sont schématisés sur les Figure IV. 10 et Figure IV. 12.

➤ Faces basales

Les équilibres mis en jeu sur les faces basales sont les suivants :



Les valeurs de s_D^e et s_A^e sont respectivement de 0,8 et 0,2, comme celles considérées par Hiemstra *et al.* à partir des distances O-H dans la glace. Les valeurs de valence de liaison

dans le volume sont quant à elles estimées à partir des fréquences de vibration. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre III, les fréquences de vibration représente directement la force de la liaison vibrante. Lutz *et al.* ont ainsi défini une loi empirique permettant de relier la valence de liaison à la fréquence de vibration d'élongation par l'étude d'un grand nombre de spectres de vibration d'élongation O-D découplés (Lutz *et al.*, 1995). A partir des fréquences de vibration ν_{OD} que nous avons mesurées pour la gibbsite, de $2506,5 \text{ cm}^{-1}$ à $2667,5 \text{ cm}^{-1}$, on trouve une valence de liaison s_D^v proche de 0,9 (donc $s_A^v = 0,1$), alors que Hiemstra *et al.* ont utilisé la valeur 0,8.

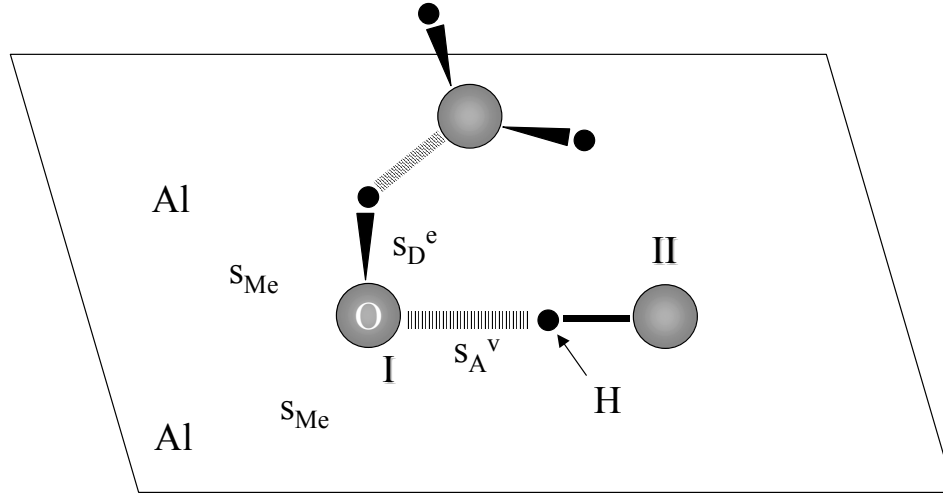


Figure IV. 10 : schématisation d'un site de surface bi-coordonné sur les faces basales de la gibbsite. Les échelles des rayons atomiques et des longueurs de liaison ne sont pas respectées.

Dans ces conditions, l'expression [IV. 3] donne, pour les sites bi-coordonnés de type I pour l'équilibre [IV. 5] :

$$[IV. 6] \quad \begin{aligned} \log K_{a2} &= -19,8 \{ 2 \times s_{Me} + (0 \times s_D^v + 1 \times s_A^v) + (1 \times s_D^e + 0 \times s_A^e) + V \} \\ \log K_{a2} &= -19,8 \{ 2 \times 0,5 + 0,1 + 0,8 - 2 \} = 4,0 \end{aligned}$$

On trouve la même valeur quand on effectue le calcul pour un site de type II. L'équilibre [IV. 4] est caractérisé par une constante de l'ordre de 18,0. La valeur calculée par Hiemstra *et al.* pour ces deux équilibres sont respectivement de 0 et 11,9. Les auteurs ont ainsi conclu que les sites présents sur les faces basales de la gibbsite n'étaient pas chargés dans la gamme de pH habituellement considérée (4 à 10). Nous voyons ici qu'il est tout à fait possible que la moitié des sites bi-coordonnés soient chargés dans des domaines de pH proches de 4 (Figure IV. 11).

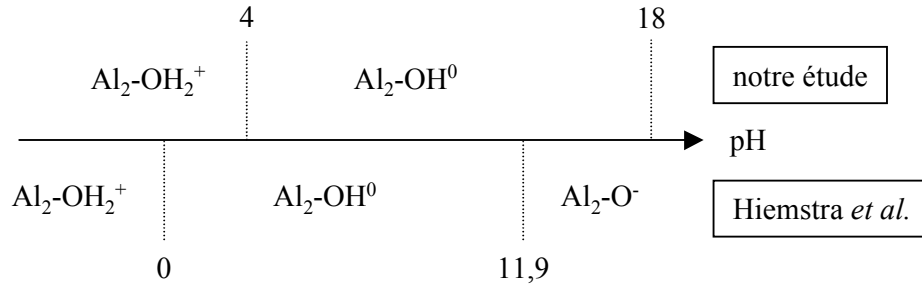


Figure IV. 11 : représentation schématique des domaines de prédominance des espèces de surface bi-coordinées présentes sur les faces basales en fonction du pH.

➤ Faces latérales

Les équilibres considérés pour les sites mono-coordinés des faces latérales sont les suivants :

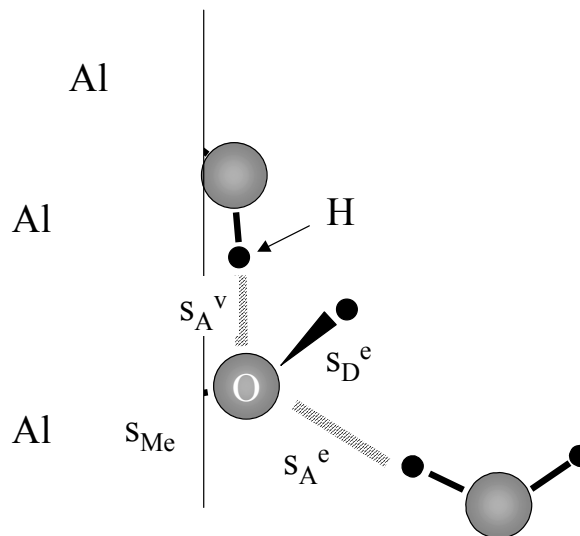
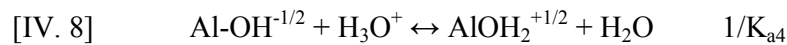
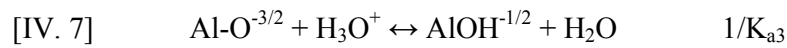


Figure IV. 12 : schématisation d'un site de surface mono-coordiné sur les faces latérales de la gibbsite. Les échelles des rayons atomiques et des longueurs de liaison ne sont pas respectées.

Le même calcul que celui effectué pour les sites des faces basales donne pour les sites mono-coordinés des faces latérales, selon l'équilibre [IV. 8] :

$$\log K_{a4} = -19,8 \{2 \times s_{Mc} + (0 \times s_D^v + 1 \times s_A^v) + (1 \times s_D^e + 1 \times s_A^e) + V\}$$

$$\log K_{a4} = -19,8 \{2 \times 0,5 + 0,1 + 0,8 + 0,2 - 2\} = 5,9$$

[IV. 9]

L'équilibre [IV. 7] est caractérisé par une constante très élevée : 23,8.

La valeur calculée par Hiemstra *et al.* est de 9,9 pour l'équilibre [IV. 8], valeur qu'il définit comme étant le pzc de la gibbsite (Figure IV. 13). Ici, nous avons utilisé les données cristallographiques et spectroscopiques dont nous disposons pour décrire au mieux la structure des sites de surface. Bien que notre calcul soit fondé en partie sur des valeurs déterminées par des lois empiriques, il permet cependant de mettre en évidence les limites du modèle MUSIC pour la prédiction des constantes d'acidité des sites de surface.

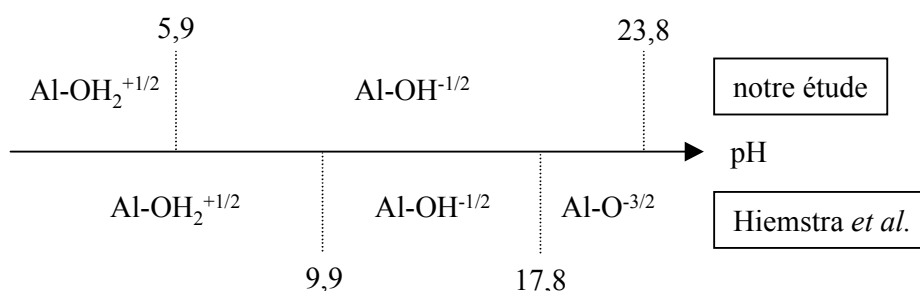


Figure IV. 13 : représentation schématique des domaines de prédominance des espèces de surface mono-coordinées présentes sur les faces latérales en fonction du pH.

Cependant, si dans notre calcul les valeurs dépendantes de la structure semblent bien déterminées, il reste une incertitude importante sur les valeurs correspondant aux liaisons avec les molécules d'eau, que ce soit sur les valeurs des valences de liaison ou sur le nombre de liaisons hydrogène possibles. Les travaux de Boily *et al.* sur la goethite ont en effet mis en évidence une dépendance de ces constantes intrinsèques avec la valence de liaison (Boily *et al.*, 2001). Pour ces raisons, nous n'avons pas souhaité décaler les courbes de la Figure IV. 9 pour pouvoir faire correspondre les points d'intersection avec un hypothétique point de charge nul proche de 5,9 tel qu'il est estimé à partir de l'équation [IV. 9].

3.2. Influence de l'aire spécifique

La courbe de charge obtenue pour une force ionique de 0,1 M est comparée aux résultats obtenus précédemment par Hiemstra *et al.*, Kavanagh *et al.* et Rosenqvist *et al.*, la charge étant calculée à partir de l'aire spécifique totale des échantillons, soit à partir d'isothermes d'adsorption de gaz (Hiemstra *et al.*, 1999 ; Kavanagh *et al.*, 1975 et cette étude), soit à partir d'images de microscopie électronique (Rosenqvist *et al.*, 2002).

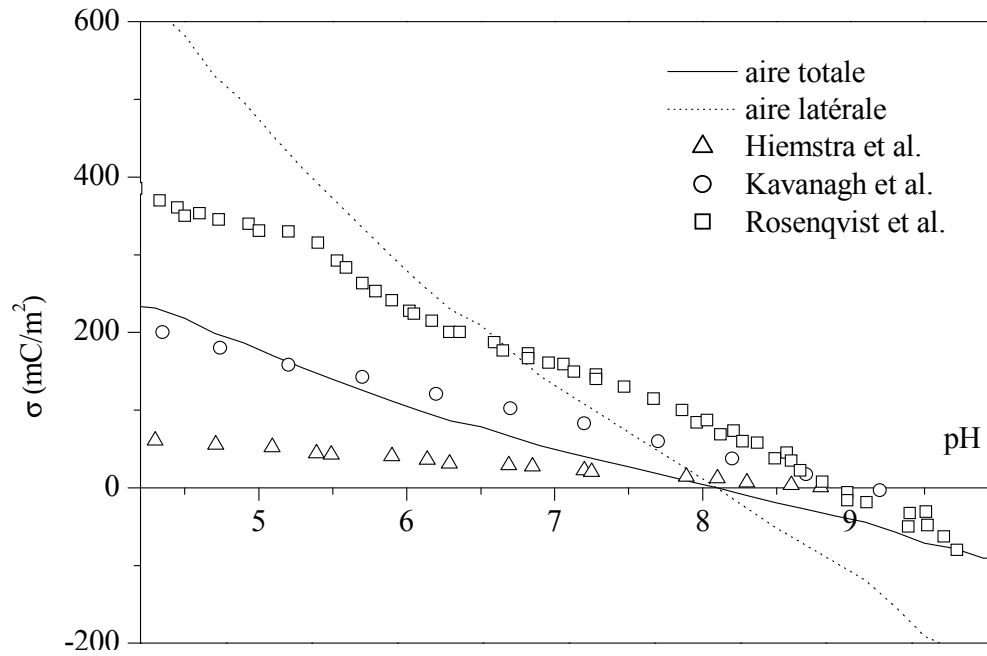


Figure IV. 14 : courbes de charge d'échantillons de gibbsite $I = 0,1$ M. (—) et (···) : gibbsite G21, 10 min d'équilibre ; (Δ) : (Hiemstra *et al.*, 1999), 2 min d'équilibre ; ($\circ$) : (Kavanagh *et al.*, 1975), 20-30 min d'équilibre ; ($\square$) : (Rosenqvist *et al.*, 2002), 8-14h d'équilibre.

La courbe de charge de notre échantillon, calculée en considérant l'aire spécifique totale, est comparable à celles obtenues dans les autres études, tout du moins du point de vue de la pente de la courbe et en considérant la possibilité d'un éventuel décalage latéral. Comme cela a été montré par Rosenqvist *et al.*, il semble en effet y avoir une relation entre le temps d'équilibre et la charge mesurée en surface : plus la durée de l'équilibre est grande, plus la charge est importante. Cette observation est cohérente avec ce que nous avons observé d'un point de vue cinétique : après chaque ajout d'acide, le pH de la suspension diminue rapidement puis augmente lentement et inversement pour un ajout de base (cf. Figure IV. 7 page 123). Ainsi, plus l'intervalle de temps entre chaque ajout sera grand, plus la quantité d'acide ou de base à ajouter pour atteindre un pH donné sera importante. Rosenqvist *et al.* explique cette variation par une participation des sites bi-coordinés des faces basales, mais nous avons vu que, dans notre cas, on ne pouvait exclure également des processus de dissolution ou des différences d'adsorption entre le proton et l'hydroxyde.

Par ailleurs, la comparaison des courbes calculées en considérant soit l'aire spécifique totale soit l'aire spécifique latérale montre bien la nécessité d'une détermination précise de l'aire spécifique effective de l'échantillon. L'aire spécifique totale des échantillons de

Rosenqvist *et al.* a été déterminée à partir d'images de microscopie électronique, en calculant un diamètre et une hauteur moyenne de particules. Pour les raisons évoquées au chapitre II, ce calculs n'est pas du tout adapté à leur échantillon, la dispersion en taille conduisant à une aire spécifique 3 fois supérieure à celle qu'ils mesurent à partir d'une isotherme d'adsorption au diazote. En conséquence, leur courbe de charge devrait se situer à des valeurs bien plus élevées, atteignant des valeurs de densité de charge de surface très grandes, totalement irréalistes du point de vue du taux de protonation des sites de surface. On peut penser que cette courbe de charge obtenue pour des temps d'équilibre très grands est plutôt due à des phénomènes de dissolution, précipitation, reconstruction de surface... qui accroissent la consommation de protons.

Dans notre étude, l'utilisation d'une aire spécifique moyenne pondérée conduit à un taux de protonation des sites mono-coordinés des faces latérales supérieur à 100 % à pH 4, ce qui est aberrant. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce résultat :

- L'aire spécifique moyenne pondérée n'est pas représentative de la majorité en nombre des particules constituant l'échantillon (cf. chapitre II). Cela conduit à une sous-estimation importante de l'aire spécifique effectivement réactive et donc à une surestimation du taux de protonation.
- Les nouveaux calculs effectués pour estimer les constantes d'affinité protonique des différents sites de surface ont montré qu'il était possible que les sites bi-coordinés soient protonés en milieu acide (cf. page 128). La participation de sites de surface situés sur les faces basales augmenterait l'aire spécifique effectivement réactive vis-à-vis de H^+ et OH^- et donc mènerait à un taux de protonation beaucoup plus réaliste.
- Enfin, il reste très probable que des processus de dissolution de la gibbsite se déroulent parallèlement aux processus d'adsorption/désorption, augmentant la consommation de H^+ ou OH^- par la suspension, quantités qui ne peuvent alors plus être reliées à la seule charge de surface du solide en suspension.

4. Conclusion

Les titrages potentiométriques sont des expériences simples dans leur principe et dans leur mise en œuvre et qui permettent de caractériser les propriétés de charges de surface de particules colloïdales, telles que la gibbsite. Cependant, nous avons ici mis en évidence qu'un

certain nombre de précautions sont nécessaires à l'obtention de mesures fiables et à leur interprétation :

- le conditionnement préalable des suspensions joue un rôle essentiel pour le contrôle des propriétés initiales des suspensions, du point de vue des espèces ioniques présentes et donc de la charge de surface initiale, afin d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures ;
- le choix des conditions cinétiques doit permettre de limiter les réactions secondaires indésirables, tout en s'assurant qu'un équilibre entre la surface et la solution est effectivement atteint ;
- la prédiction des constantes d'acidité des sites de surface par le modèle MUSIC doit être utilisée avec prudence, en particulier pour prédire les types de sites de surface potentiellement chargés dans une gamme de pH donnée ;
- la charge de surface est dépendante de la détermination de l'aire spécifique de l'échantillon, qui doit représenter l'aire de la surface effectivement réactive.

II. Adsorption du sulfate

Les titrages potentiométriques ont montré la complexité de la réactivité à l'interface gibbsite-solution aqueuse, en particulier en raison des hétérogénéités de sites de surface et de morphologie de nos échantillons. Nous avons alors choisi de compléter cette étude par celle de la réactivité de surface de la gibbsite vis-à-vis d'une autre sonde que le proton, dont le comportement par rapport aux sites de surface est supposé différent. En effet, compte tenu de la difficulté à prédire la réactivité des sites de surface par rapport au proton, on espère de cette façon pouvoir compléter les informations dont on dispose à présent à propos de la structure de ces sites : longueurs de liaisons, valences possibles... Pour cela, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les techniques de spectroscopies vibrationnelles semblent être particulièrement bien adaptées à l'analyse *in situ* de l'interface gibbsite-solution aqueuse. Nous avons donc choisi de suivre, dans une approche prospective, l'adsorption de l'ion sulfate en surface de la gibbsite, en cherchant à déterminer d'éventuelles modifications structurales des sites de surface et de l'ion adsorbé.

Grâce au montage présenté en annexe E, on réalise une isotherme d'adsorption du sulfate sur la gibbsite. L'enregistrement du spectre infrarouge en ATR permet de suivre simultanément et *in situ* l'évolution du signal du solide (et de sa surface) et de la solution.

JF.1.1. Mesure de la quantité de sulfate en solution

En infrarouge, seule le mode d'élongation antisymétrique $\nu_{as}S-O$ du sulfate en solution (symétrie T_d) est actif, à 1102 cm^{-1} . Le signal du nitrate (utilisé pour fixer la force ionique) entre 1350 et 1400 cm^{-1} sert de référence interne : l'aire intégrée de la bande permet de mesurer une aire relative pour le sulfate et ainsi de déterminer les concentrations en solution et donc de tracer une isotherme d'adsorption. Le sulfate est détectable à des concentrations supérieures à 10^{-5} M .

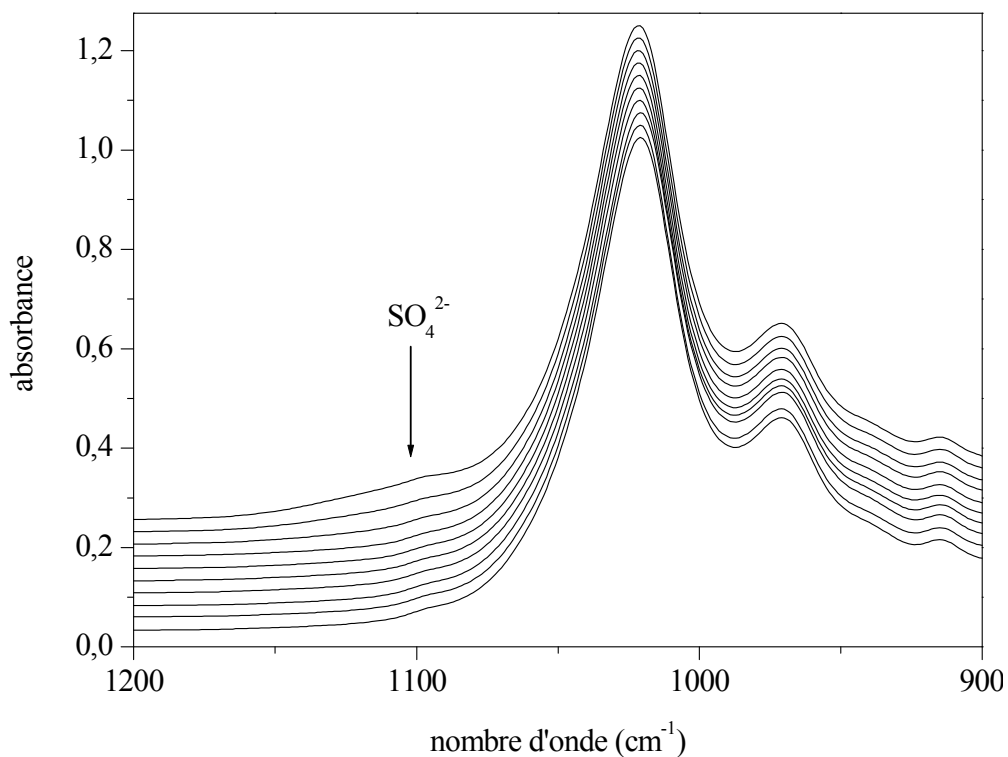


Figure IV. 15 : spectres des suspensions de gibbsite pour les différentes concentrations en sulfate ajouté. Spectres normés à 1020 cm^{-1} puis décalés. Gibbsite type G21, $I = 0,01\text{ M}$, 90 g/L .

La Figure IV. 15 présente l'ensemble des spectres obtenus pour les différentes concentrations en sulfate (Tableau IV. 2), pour un pH fixé à 5,9. Le signal de l'ion en solution

apparaît à 1102 cm^{-1} . Afin de mesurer l'aire intégrée de ce pic pour déterminer la quantité de sulfate présent en solution, on soustrait le spectre de la suspension avant l'ajout de sulfate. Le facteur de soustraction est ajusté afin de limiter le "S" qui apparaît inévitablement autour de 1025 cm^{-1} et de limiter ainsi la déformation de la ligne de base dans cette région. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV. 2 et présentés sous forme d'isotherme sur la Figure IV. 16.

Figure IV. 16 : rapport de l'aire intégrée du pic à 1102 cm^{-1} et de la concentration initiale en sulfate (échelle de gauche) et consommation de protons ($\circ$) (échelle de droite), en fonction de la concentration totale ajoutée (échelle log). La courbe en pointillés est ajoutée pour faciliter la lecture.

On remarque que le sulfate est absent de la solution jusqu'à une quantité totale ajoutée de $1,15 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ (3^{ème} ajout), c'est-à-dire qu'il est totalement adsorbé dans cette gamme de concentration. Le sulfate apparaît en solution à partir de $2,46 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ (4^{ème} ajout). Cependant la quantité détectée est très inférieure à celle ajoutée, de même au point suivant ($4,92 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, 5^{ème} ajout). Ce qui signifie que le sulfate est encore partiellement adsorbé à ces concentrations. Ensuite, la quantité de sulfate en solution devient très importante par rapport à celle adsorbée, ce qui se traduit par un rapport environ constant, c'est-à-dire un plateau sur l'isotherme. La quantité maximale de sulfate adsorbée à la surface de l'échantillon déterminée à partir de l'isotherme est donc comprise entre $1,15 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ et $2,46 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, ce qui correspond à un taux de recouvrement des faces latérales d'environ un tiers.

n° ajout	$[\text{SO}_4^{2-}]$ totale ajoutée (M)	aire intégrée (1102 cm^{-1})	rapport
-	0	0	-
1	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0	0
2	$4,94 \cdot 10^{-5}$	0	0
3	$1,15 \cdot 10^{-4}$	0	0
4	$2,46 \cdot 10^{-4}$	0,018	0,11
5	$4,92 \cdot 10^{-4}$	0,026	10,31
6	$8,17 \cdot 10^{-4}$	0,015	58,54
7	$1,22 \cdot 10^{-3}$	0,025	56,13
8	$3,65 \cdot 10^{-3}$	0,136	53,83
9	$6,88 \cdot 10^{-3}$	0,214	53,07
10	$1,09 \cdot 10^{-2}$	0,258	52,99

Tableau IV. 2 : concentration initiale en sulfate (M), aire intégrée du pic à 1102 cm^{-1} normé par rapport au nitrate et rapport de ces deux valeurs.

II.1.2. Consommation de protons au cours de l'adsorption

L'adsorption a été réalisée en maintenant le pH constant à une valeur de $5,90 \pm 0,05$ par ajout d'acide nitrique 0,1 M. La consommation de protons est calculée d'après la quantité d'acide ajoutée et le pH à l'équilibre en fin de mesure (Figure IV. 16). On observe dans un premier temps une augmentation de la consommation de protons jusqu'à un maximum pour une concentration initiale en sulfate de $2,46.10^{-4}$ M puis dans un deuxième temps une diminution de la consommation de protons, jusqu'à 0. Cette variation de consommation de protons peut être reliée à la consommation par la surface : le maximum de consommation de protons correspond au maximum d'adsorption du sulfate. Cette augmentation du pH (et donc l'augmentation de la quantité d'acide à ajouter pour maintenir le pH constant) traduit une consommation de protons ou une libération d'hydroxydes. Il est en effet probable que l'anion sulfate s'adsorbe préférentiellement sur des sites de surface chargés positivement, en prenant la place de contre-ions négatifs présents initialement à proximité de ces sites pour compenser la charge de surface (OH^- , NO_3^-). Ainsi, l'adsorption du sulfate libère probablement des ions OH^- , ce qui provoque une augmentation du pH de la suspension.

II.1.3. Analyse des spectres infrarouge des suspensions de gibbsite

Dans la zone des hauts nombres d'onde, les spectres *in situ* sont très bruités à cause du signal très intense de l'eau liquide autour de 3400 cm^{-1} (spectres non représentés). En raison du faible rapport signal/bruit, il est donc quasiment impossible de déterminer s'il y a ou non une modification des spectres dans cette région au cours de l'adsorption. Cependant, on peut noter que le maximum du pic, située vers 3450 cm^{-1} pour une gibbsite sèche, est déplacé à 3429 cm^{-1} , comme cela a déjà été observé pour une gibbsite en suspension dans l'eau (cf. chapitre III). L'observation faite ici est en adéquation avec l'attribution de cette composante aux vibrations d'élongation O-H des molécules d'eau fortement liées aux sites des faces latérales de la gibbsite.

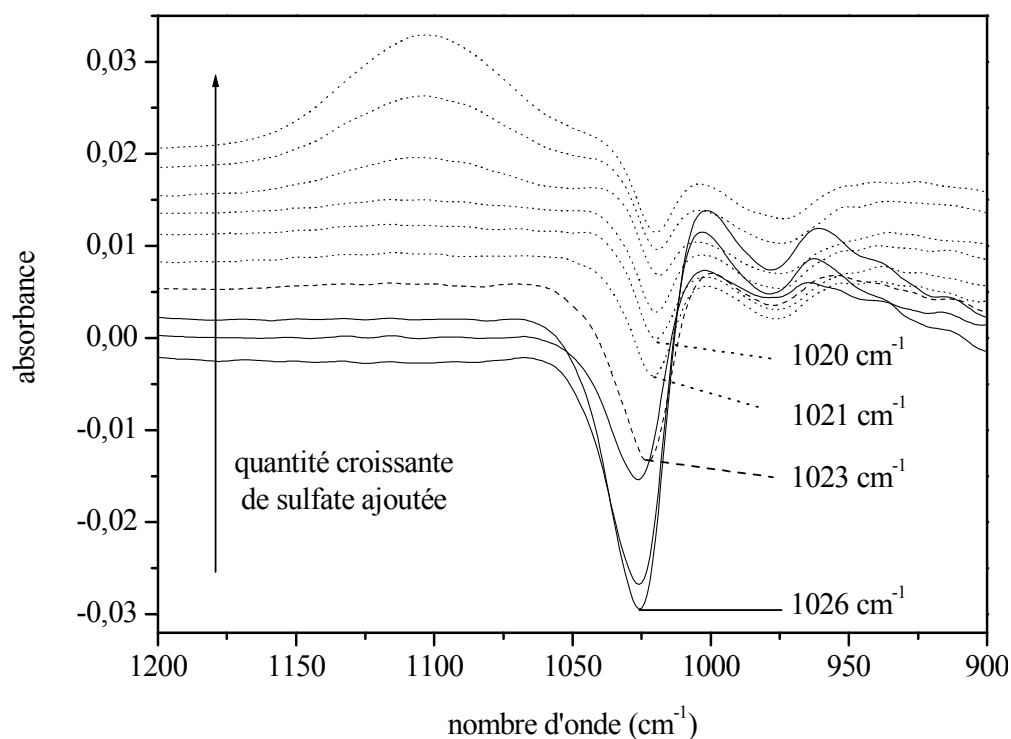


Figure IV. 17 : spectre infrarouge de différence des suspensions de gibbsite par rapport à la suspension initiale, en fonction de la quantité de sulfate ajoutée. Le facteur de soustraction du spectre sans sulfate a été ajusté pour minimiser le "S" et faciliter la mesure de l'aire du pic de sulfate à 1102 cm^{-1} .

Dans la zone des plus bas nombres d'onde, l'interprétation des signaux est compliquée par la difficulté à soustraire le pic à 1023 cm^{-1} (apparition d'un "S", Figure IV. 17). Cette bande est attribuée aux vibrations de déformation Al-O-H, avec sans doute une participation des sites de surface (cf. chapitre III). On constate de plus que la position du pic négatif évolue au cours de l'adsorption : il est situé à 1026 cm^{-1} sur les spectres correspondants aux trois premiers ajouts, à 1023 cm^{-1} au quatrième, puis 1021 cm^{-1} au cinquième et enfin 1020 cm^{-1} pour tous les derniers spectres. Cette variation a été également observée lors du suivi *in situ* d'un titrage potentiométrique par spectrométrie infrarouge : la variation d'une composante à 1025 cm^{-1} était alors liée aux variations du pH de la suspension (cf. chapitre III). De même ici, on observe un changement sur le signal à partir du quatrième ajout, c'est-à-dire lorsque la surface commence à être saturée en sulfate (Figure IV. 16 et Tableau IV. 2). Lorsque la quantité de sulfate présent en surface devient constante, la position ou l'intensité de cette composante ne varie plus.

Cependant, la déformation de la ligne de base lors de la soustraction d'un signal de référence nécessite l'ajustement "subjectif" du facteur de soustraction et apporte donc une

certain incertitude dans les résultats. Pour s'affranchir de cette soustraction, nous avons au chapitre précédent décomposé le signal en cinq composantes arbitraires (cf. chapitre III). Ici, pour pouvoir détecter un éventuel signal relatif à du sulfate adsorbé, nous avons choisi de traiter le signal par une approche bayésienne de traitement du signal, qui permet d'extraire différentes "sources" du signal total, c'est-à-dire les spectres correspondants aux différentes espèces présentes et leurs "concentrations", i.e. leurs quantités relatives (Moussaoui *et al.*, 2003).

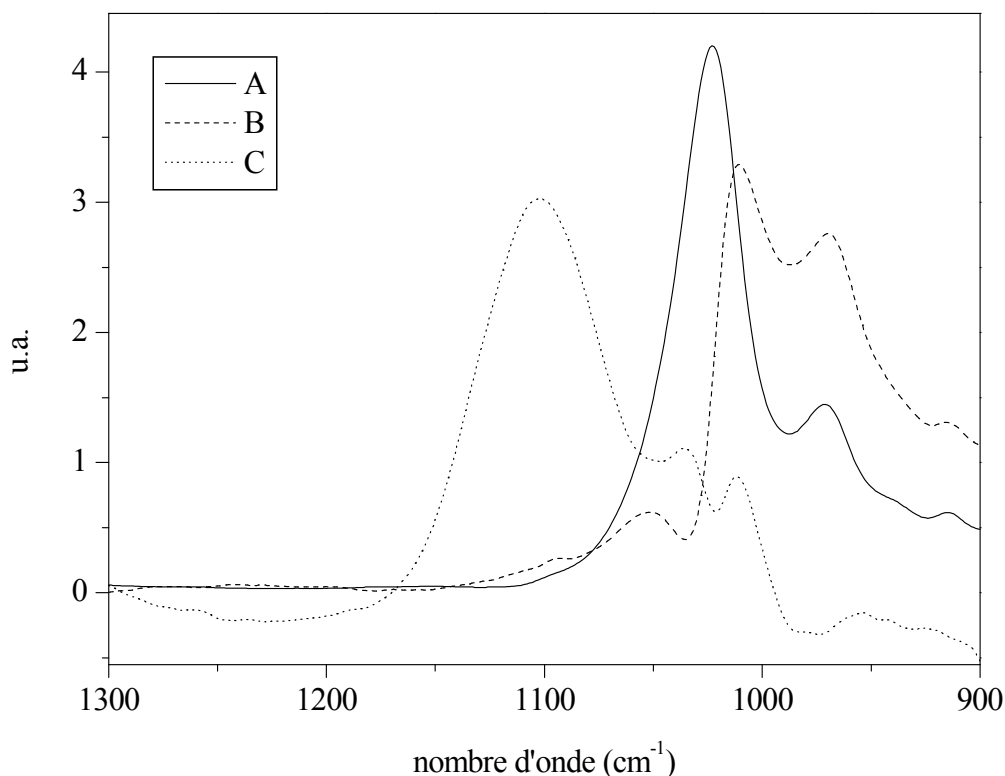


Figure IV. 18 : composantes des spectres de gibbsite en suspension en présence de sulfate, région des vibrations de déformation Al-O-H.

Cette analyse a été réalisée au Centre de Recherche en Automatique de Nancy. Les spectres sont normés au maximum à 1023 cm^{-1} , puis trois composantes sont extraites (Figure IV. 18) et leurs concentrations calculées en fonction de la concentration en sulfate ajoutée en solution (Figure IV. 19). Les trois composantes ainsi déterminées sont attribuables à :

- composante A : spectre de la gibbsite (pics à 971 et 1023 cm^{-1})
- composante C : spectre du sulfate en solution (pic à 1103 cm^{-1})
- composante B : spectre "tampon".

Un premier essai a été fait sans cette dernière composante B, mais on ne peut pas retrouver les courbes expérimentales en utilisant uniquement 2 composantes. Le "S" de la

composante C est centré sur 1023 cm^{-1} et peut représenter le déplacement en nombre d'onde ou les variations d'intensité d'une composante vers 1025 cm^{-1} . La partie du spectre située en dessous de 1000 cm^{-1} permet de compenser les variations de la ligne de base. Le profil de cette composante correspond à celui obtenu sur les spectres de différence (Figure IV. 17).

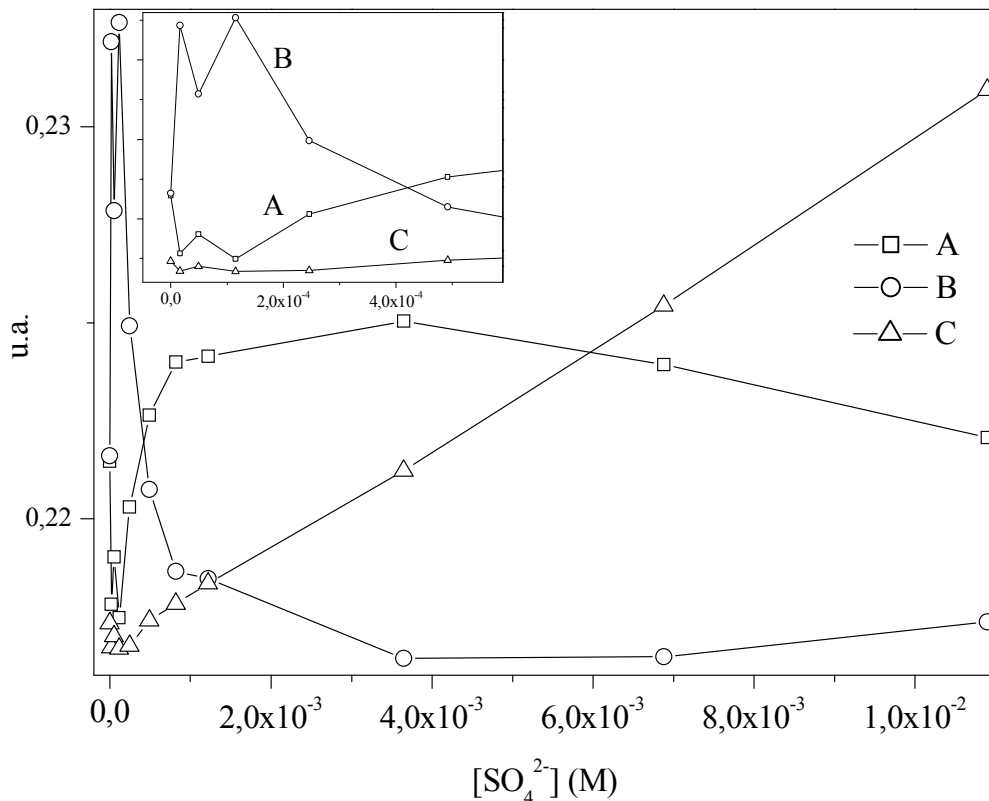


Figure IV. 19 : concentration des composantes en fonction de $[\text{SO}_4^{2-}]$ totale ajoutée.

La Figure IV. 19 met en évidence une modification importante des spectres sur les premiers points puis une stabilisation après le 4^{ème} point ($[\text{SO}_4^{2-}]$ totale ajoutée = $4,92 \cdot 10^{-4}\text{ M}$), c'est-à-dire jusqu'au maximum d'adsorption déterminé précédemment par rapport aux variations de la consommation de protons et de l'aire du pic de sulfate (Figure IV. 18 et Tableau IV. 2). La concentration de la composante C relative au sulfate devient alors environ proportionnelle à la concentration de sulfate ajoutée pour les concentrations les plus élevées, la quantité de sulfate adsorbée devenant négligeable devant la concentration totale ajoutée.

Cependant, il n'est pas possible d'identifier dans ces composantes des signaux relatifs à du sulfate adsorbé. Un nouvel essai de traitement des spectres pourrait peut-être permettre une analyse plus fine, en particulier en fixant des contraintes supplémentaires sur les différentes composantes (par ex. : composante B nulle avant l'ajout de sulfate).

L'isotherme d'adsorption du sulfate sur la gibbsite par spectrométrie infrarouge est obtenue grâce à un montage expérimental adapté sur un accessoire ATR. On obtient ainsi l'information *in situ* de l'adsorption de cet ion en surface de la gibbsite. Le suivi de la variation du signal de l'ion sulfate libre en solution et de la consommation de protons nécessaire au maintien du pH permet de déterminer le seuil maximum d'adsorption. De plus, on peut suivre simultanément les variations du signal relatif au solide : dans la région des vibrations de déformation Al-O-H, on observe les variations en intensité ou en nombre d'onde d'une composante centrée autour de 1025 cm^{-1} en relation avec la quantité de sulfate adsorbée, composante attribuée précédemment aux groupements Al-O-H de surface.

Cependant, aucun signal de sulfate adsorbé n'est observé, sans doute en raison de quantités trop faibles pour pouvoir être visibles par spectrométrie infrarouge et d'un probable recouvrement des signaux du sulfate avec ceux de la gibbsite. Il n'est donc pas possible par ces expériences de conclure quant au mode d'adsorption du sulfate sur la gibbsite. Pour essayer de recueillir plus d'information sur la symétrie du sulfate adsorbé, nous avons alors suivi l'adsorption du sulfate sur la gibbsite par spectrométrie Raman.

II.2. Suivi in situ par spectrométrie Raman

II.2.1. Obtention des spectres des suspensions

Le montage expérimental permettant l'acquisition simultanée du signal de diffusion Raman du solide en suspension et de la solution seule est présenté en annexe E. La gibbsite est tassée dans une coupelle pour éviter une dispersion des particules dans le montage expérimental et permettre la focalisation du laser sur le solide. Les spectres sont caractéristiques d'une gibbsite de type G25, avec très peu de bayerite (2 %) (Figure IV. 20).

Les spectres du solide en suspension présentent un rapport signal/bruit nettement moins bon que pour le solide séché. En effet, en fonction de la position du point de focalisation du laser, on obtient des spectres différents selon l'endroit où l'on se situe par rapport à la surface de la poudre tassée : un spectre enregistré loin de la surface favorisera le signal relatif à la solution, donc des ions nitrate et sulfate libres en solution, alors qu'un spectre enregistré en surface du solide favorisera le signal relatif à l'interface (Figure IV. 21). Toutefois, les particules de gibbsite sont en suspension, donc mobiles. Le mouvement des particules rend alors la focalisation à l'interface difficile et diminue le rapport signal/bruit.

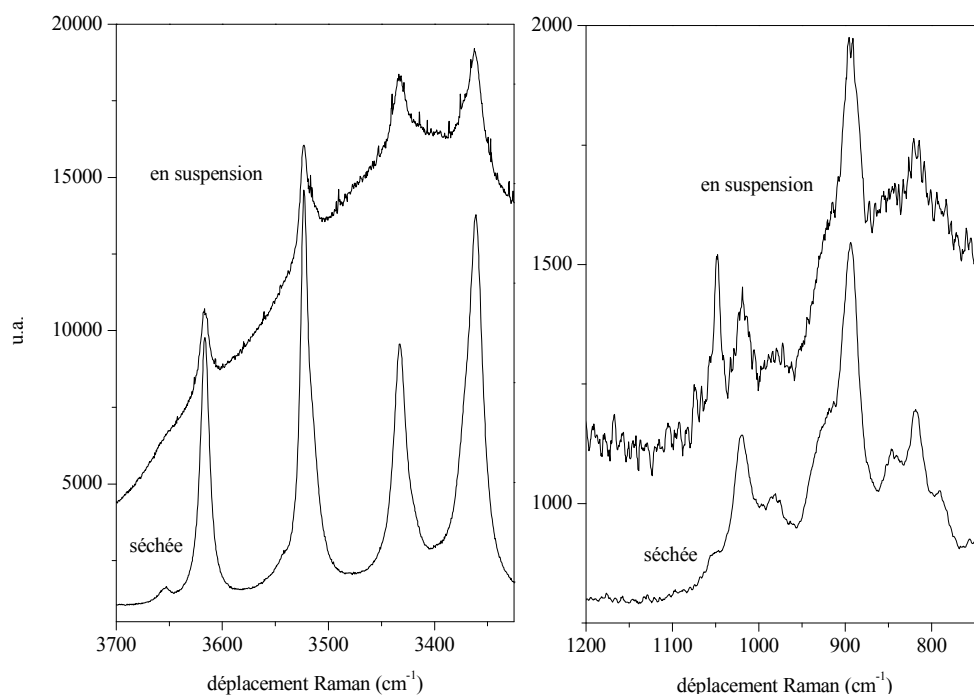


Figure IV. 20 : spectres du solide sec et en suspension dans une solution de nitrate ($[\text{NaNO}_3] = 10^{-2} \text{ M}$). Région des vibrations d'élongation O-H (à gauche) et de déformation Al-O-H (à droite).

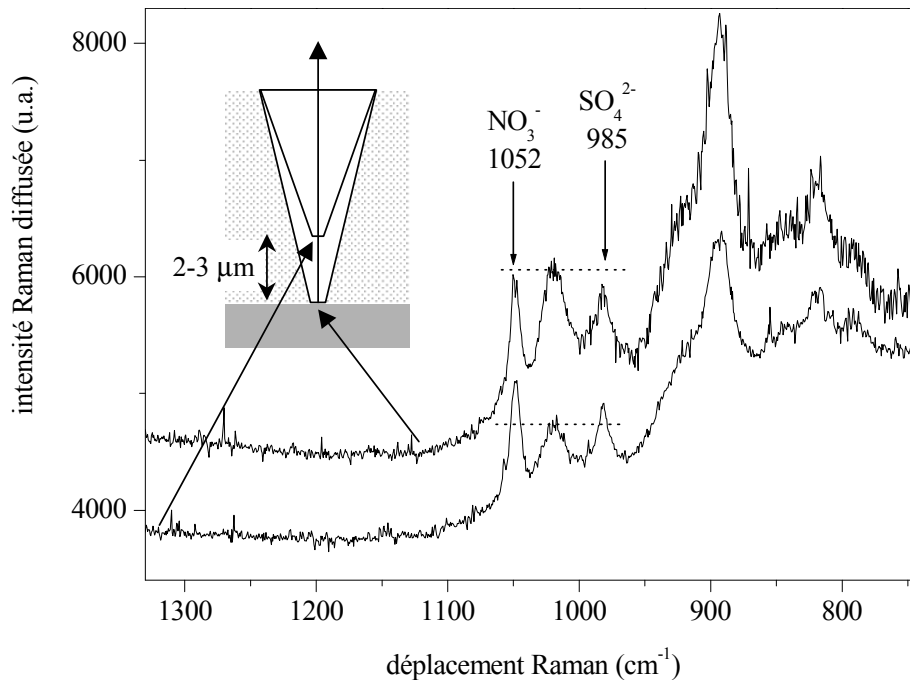


Figure IV. 21 : spectres de la suspension en fonction de la zone de focalisation, dans la solution ou à l'interface.

Les spectres enregistrés après 24 heures d'équilibre sont présentés sur la Figure IV. 22. On note la présence de sulfate, nitrate et carbonate aux nombres d'onde caractéristiques des modes d'élongation symétrique des espèces libres en solution, respectivement à 981 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} . Pour mettre en évidence d'éventuelles espèces sorbées, il est nécessaire de soustraire le signal de la gibbsite du spectre de la suspension.

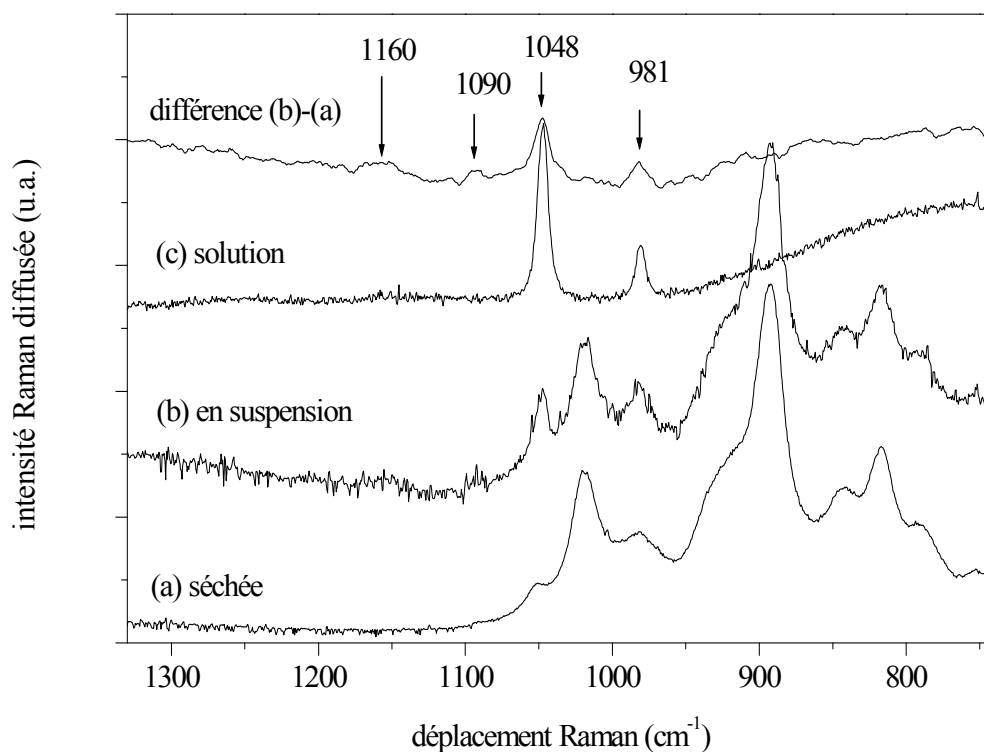


Figure IV. 22 : spectres Raman d'une gibbsite de type G25 : solide séché, gibbsite en suspension dans une solution de nitrate et sulfate, solution seule et différence suspension-solide séché.

Sur le spectre soustrait (Figure IV. 23) on observe principalement les signaux des espèces en solution : sulfate à 981 cm^{-1} , nitrate à 1048 cm^{-1} et carbonate à 1090 cm^{-1} . Cependant, on observe en plus un léger épaulement centré sur 1065 cm^{-1} , un petit élargissement du signal relatif au sulfate autour de 990 cm^{-1} ainsi qu'un signal supplémentaire autour de 1160 cm^{-1} . Le rapport des aires intégrées des pics de sulfate et nitrate semble très légèrement différent de celui de la solution, avec une proportion de sulfate un peu plus importante.

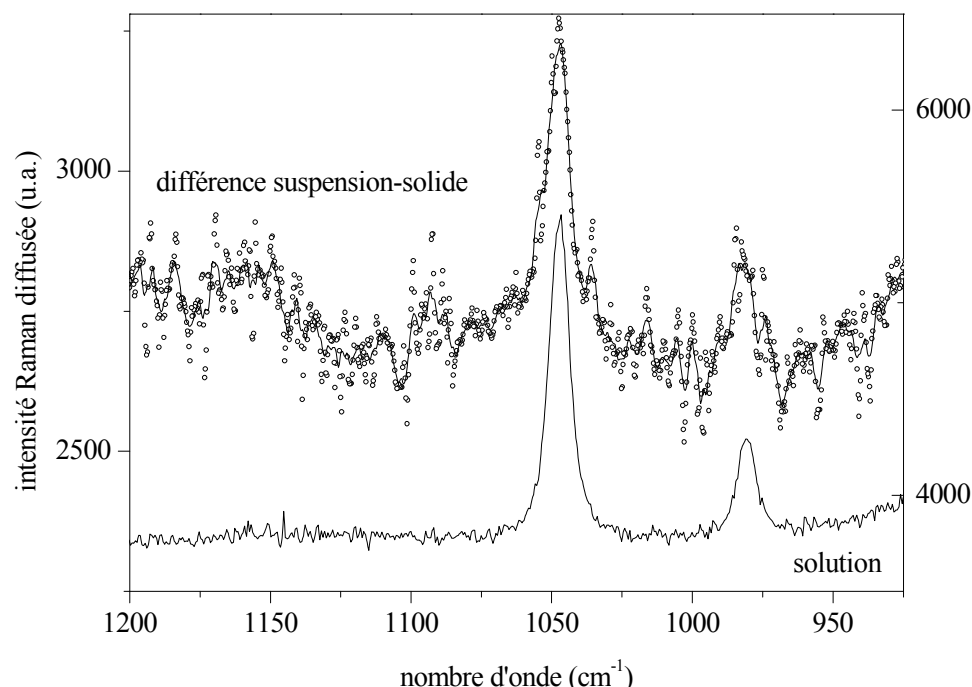


Figure IV. 23 : détail de la Figure IV. 22. Spectres de la solution (échelle de droite) et de la différence suspension-solide séché (échelle de gauche).

Cependant, les signaux restent très peu intenses. Plusieurs paramètres peuvent être incriminés :

- les concentrations des espèces en solution, très supérieures à celles des espèces adsorbées, qui masquent le signal relatif à ces dernières ;
- la faible aire spécifique de l'échantillon qui limite la quantité maximale de sulfate qui peut être adsorbée ;
- un mauvais rapport signal/bruit en raison du mouvement des particules.

Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus précédemment au laboratoire (Figure IV. 24) pour une suspension de gibbsite plus concentrée et des espèces en solution en concentrations plus faibles (Rinnert, 2001). De la même façon, un pic vers 990 cm^{-1} (ou un élargissement du pic de sulfate à 985 cm^{-1}) a été observé, ainsi que deux signaux très faibles vers 1030 cm^{-1} et 1010 cm^{-1} . Cette étude a également mis en évidence l'enrichissement de la surface en sulfate. Même si les signaux ne sont pas suffisamment intenses pour permettre de conclure quant à la symétrie de l'ion sulfate adsorbé, on peut cependant formuler plusieurs hypothèses :

- la présence d'un signal autour de 990 cm^{-1} (ou l'élargissement du pic à 985 cm^{-1}) permet de supposer qu'au moins une liaison S-O est perturbée ;

- l'enrichissement de la surface en sulfate par rapport à la solution, ainsi que la présence éventuelle de nouvelles bandes au-delà de 1030 cm^{-1} pourrait correspondre à une liaison plus forte de l'ion sulfate avec la surface de la gibbsite, l'anion se trouvant alors dans une symétrie plus faible (C_{3v} ou C_{2v}) (Hug, 1997 ; Rinnert, 2001).

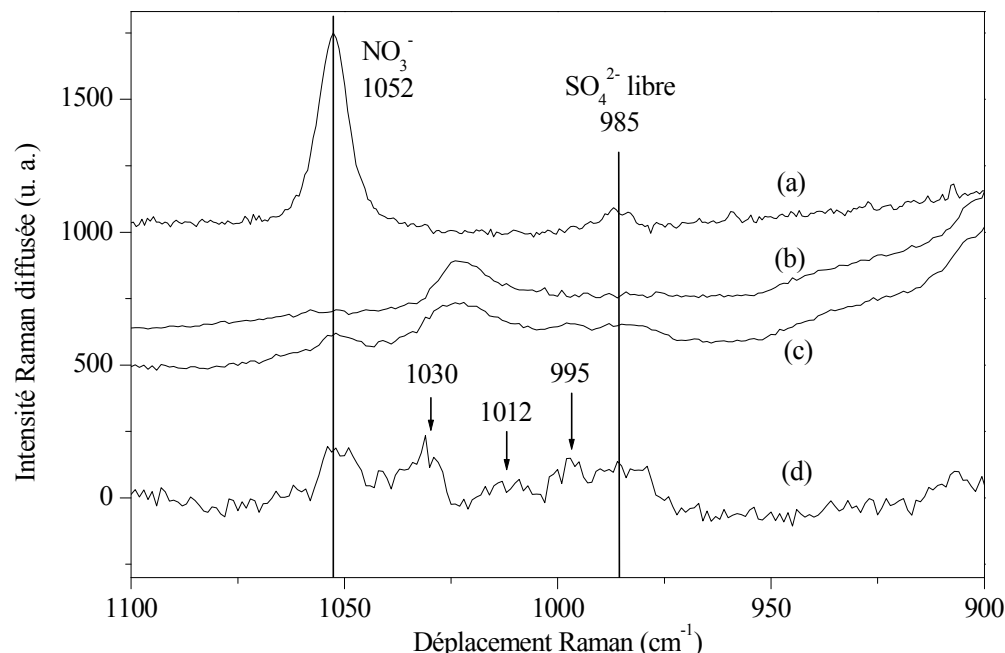


Figure IV. 24 : (a) spectre Raman d'une solution de nitrate et sulfate (respectivement 10^{-2} M et 10^{-3} M) ; (b) : gibbsite type G21 *in situ* ; (c) : gibbsite type G21 en présence de nitrate et sulfate (3 jours) ; (d) : différence [(c)-(b)] x 3. (Rinnert, 2001)

II.4. Conclusion

Grâce à la mise en place d'outils permettant l'enregistrement *in situ* de spectres de vibration d'une suspension de gibbsite, il est possible de suivre l'adsorption du sulfate à la surface de l'hydroxyde, en recueillant simultanément les signaux relatifs aux espèces en solutions et aux espèces sorbées ainsi que les modifications des sites de surface du solide. Ce suivi *in situ* permet d'éviter d'avoir recours à des étapes de centrifugation ou même de séchage, comme cela est réalisé classiquement pour ce genre d'étude, procédés qui modifient très certainement l'interface et les modes d'adsorption par rapport à la suspension initiale. Cependant, en raison de la trop faible aire spécifique de nos échantillons, nous ne pouvons pas déterminer le mode d'adsorption du sulfate en surface de la gibbsite. Mais ces premiers résultats sont prometteurs et il est probable que ces informations pourraient être obtenues avec un échantillon de plus grande aire spécifique.

III. Conclusion

Les titrages potentiométriques se sont révélés être des expériences complexes lorsque l'on cherche à les interpréter en termes de réactivité locale et d'hétérogénéités microscopiques. Nous avons montré qu'un certain nombre de précautions expérimentales et théoriques sont nécessaires à l'obtention de mesures fiables et à leur interprétation, en particulier le conditionnement préalable des suspensions, la détermination des conditions d'équilibre, la modélisation des sites de surface et l'utilisation d'aires spécifiques représentatives. La présence systématique d'hystérèses et les fluctuations du pH initial des suspensions empêchent une interprétation fine en terme de charge de surface, en particulier de réactivité comparée des sites de surface mono- et bi-coordinés.

En revanche, le suivi *in situ* par spectrométries infrarouge et Raman de l'adsorption du sulfate en surface de la gibbsite semble permettre d'obtenir des informations sur les sites de surface et les espèces adsorbées. Des modifications des sites hydroxyles de surface ont ainsi pu être mises en évidence, parallèlement à des modifications des concentrations des espèces en solution et à l'apparition de signaux relatifs à des espèces adsorbées. Ces observations restent cependant pour la plupart qualitatives, la qualité du signal enregistré dans ces conditions n'étant pas suffisante pour permettre une interprétation plus approfondie des spectres de vibration.

Conclusion

Les milieux naturels sont le lieu d'interactions entre les particules minérales constituant les sols, la matière organique, les eaux naturelles et le vivant, la majeure partie des processus physico-chimiques impliqués dans ces interactions se déroulant aux interfaces oxyde – solution aqueuse. Depuis une trentaine d'année, de nombreux travaux expérimentaux se sont attachés à la représentation et à la modélisation de cette interface. Les modèles les plus récents, dont le modèle MUSIC développé par Hiemstra *et al.*, permettent de tenir compte des spécificités structurales des sites de surface des faces cristallines des particules, c'est-à-dire de la densité des différents groupements de surface ainsi que de leurs structures chimiques respectives (coordination, degré de protonation...) (Hiemstra *et al.*, 1989 ; Hiemstra *et al.*, 1996). Une des principales difficultés qui apparaît lors de l'utilisation de ces modèles réside dans la prise en compte de données moléculaires pour l'interprétation de données ou de mesures globales, en particulier dans le cas de système présentant des hétérogénéités morphologiques, chimiques ou structurales.

Afin d'apporter des éléments de réponse à ce problème, nous avons choisi d'étudier les propriétés de surface d'un système simple, la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Celle-ci est constituée de feuillets d'octaèdres d'atomes d'oxygène, empilés selon l'axe c du cristal. Les atomes d'aluminium occupent les 2/3 des sites octaédriques et les groupements hydroxyles sont orientés soit dans le plan des feuillets, soit hors du plan des feuillets. D'un point de vue morphologique, la gibbsite présente l'avantage de n'exposer que deux types de faces cristallines, basales hexagonales et latérales, composées *a priori* de seulement deux types de sites de surface différents : des sites hydroxyles bi-coordinés aux atomes d'aluminium et des sites mono-coordinés, ces derniers étant présents uniquement sur les faces latérales.

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser la morphologie des échantillons de gibbsite synthétisés au laboratoire. Le choix d'un couplage original entre la Microscopie Electronique à Balayage et la Microscopie à Force Atomique a permis, par l'analyse statistique des images de quelques particules d'un échantillon de gibbsite, de décrire les distributions en taille et en forme des particules caractérisant ainsi l'hétérogénéité morphologique de l'échantillon. Nos échantillons présentent une très grande dispersion en taille, allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns. Les conséquences sur les aires spécifiques moyennes sont très importantes. En effet, l'aire spécifique moyenne totale ($4 \text{ m}^2/\text{g}$) ne reflète que quelques particules (5 % en nombre) de masse très importante. La moyenne en nombre de l'aire spécifique donne une valeur plus proche des populations majoritaires identifiées sur les histogrammes des aires spécifiques individuelles (Jodin *et al.*,

2004). En revanche, cette dispersion en taille n'affecte que très peu la proportion des aires latérales et basales.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à avoir des données structurales caractérisant les sites de surface des deux types de faces cristallines : longueur de liaison, orientation, nature et force des interactions possibles ou raisonnables... L'obtention et l'attribution fine de spectres infrarouge de la phase gibbsite, en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR) ainsi que des spectres de réflexion diffuse de gibbsite deutérée, permettent l'estimation des longueurs des liaisons O-H en fonction du nombre d'onde de la vibration de chaque groupement. Les distances O-H ainsi déterminées sont supérieures de 10 à 20 % de celles obtenues par diffraction des rayons X dans la littérature (Saalfeld et Wedde, 1974). Cependant, l'orientation des liaisons O-H dans la maille telle qu'elle est définie par la DRX est conforme à l'étude de spectres Raman acquis pour des directions cristallographiques privilégiées, confirmant la présence de deux familles d'hydroxyles dans la maille : la moitié orientée dans le plan des feuillets et l'autre moitié perpendiculairement au plan des feuillets. Les spectres expérimentaux infrarouge et Raman de la gibbsite peuvent être simulés à l'aide d'un modèle simpliste d'interaction dipôle-dipôle, permettant des attributions spectrales approfondies des bandes observées et confirmant ainsi les orientations et les longueurs des liaisons O-H précédemment déterminées. Cette simulation permet de plus de mettre en évidence un couplage entre certains groupements (les OH perpendiculaires au plan des feuillets), ce qui suggère des interactions possibles entre ces groupements OH en surface.

Une fois les OH de volume bien identifiés et caractérisés, des informations complémentaires concernant la surface sont obtenues par spectrométrie infrarouge. En effet, les spectres de gibbsite présentent des signaux relatifs à la surface. L'un, situé à 3459 cm^{-1} , a été attribué précédemment aux groupements hydroxyles des faces latérales des cristaux de gibbsite (Phambu *et al.*, 2000), son intensité étant directement proportionnelle à l'aire latérale exposée par l'échantillon. Nous avons montré à l'aide des spectres ATR de suspensions de gibbsite en milieu aqueux que ce signal correspondait probablement aux vibrations d'élongations des liaisons O-H des molécules d'eau adsorbées sur les faces latérales et fortement contraintes. Nous avons également mis en évidence la présence d'un autre signal, situé vers 1025 cm^{-1} , attribué aux vibrations de déformation des groupements Al-O-H de surface et dont l'intensité ou la position est susceptible de varier en fonction des propriétés

physico-chimiques du milieu (pH, force ionique...). En revanche, la localisation spatiale de ces groupements (face basale ou latérale) n'a pu être déterminée.

Enfin, nous avons cherché à prendre en compte ces informations morphologiques et structurales microscopiques pour l'interprétation de la réactivité globale des particules de gibbsite en suspension. Pour cela, nous avons réalisé des titrages potentiométriques, qui permettent classiquement de déterminer la charge de surface et le point de charge nulle d'un échantillon. Nous avons mis en évidence par ces titrages l'influence de la préparation et du conditionnement du solide sur les courbes de titrage, paramètres qui apportent une grande variabilité dans les résultats. De plus, il est probable que des processus de dissolution en milieu acide viennent s'ajouter aux réactions d'adsorption/désorption de protons. Toutefois, une analyse de nos résultats à l'aide des informations obtenues précédemment sur les hétérogénéités morphologiques et structurales microscopiques permet une discussion critique sur les potentialités du modèle de complexation de surface MUSIC et sur le choix d'une aire spécifique représentative de la surface de gibbsite effectivement réactive.

A partir des paramètres structuraux obtenus dans les étapes précédentes, nous avons pu re-paramétrer les constantes intrinsèques des différents sites de surface de la gibbsite estimées précédemment par Hiemstra *et al.* (Hiemstra *et al.*, 1996). Il est possible que les sites bi-coordinés présents sur les faces basales de la gibbsite soient chargés positivement en milieu acide en accord avec nos observations expérimentales de titrage. De plus, la charge totale présente en surface est très fortement dépendante du choix de l'aire spécifique moyenne totale ou latérale utilisée. Ainsi, en raison des difficultés expérimentales rencontrées et de la sensibilité du modèle aux paramètres structuraux, il paraît extrêmement difficile de prévoir le point de charge nulle expérimental de la gibbsite.

En perspective, nous avons tenté d'obtenir des informations complémentaires sur la structure et le comportement des sites de surface de la gibbsite en utilisant comme sonde les ions sulfate. Une approche par spectrométries infrarouge et Raman a permis la réalisation *in situ* d'une isotherme d'adsorption de SO_4^{2-} et le suivi des modifications en surface en fonction de la concentration en sulfate, grâce à l'étude des signaux spécifiques de la surface mis en évidence auparavant, à 3459 cm^{-1} et 1025 cm^{-1} . Cependant, si ces expériences montrent la faisabilité d'une telle approche *in situ*, les faibles rapports signal/bruit mesurés ne permettent pas de conclure fermement sur le mode d'adsorption du sulfate et nécessiteraient pour cela l'utilisation d'échantillons présentant des aires spécifiques plus importantes.

Nous avons contribué par cette étude à la mise au point d'une nouvelle approche impliquant plusieurs méthodes à différentes échelles pour l'étude des propriétés physico-chimiques de suspensions d'oxydes minéraux colloïdaux. Cette approche nécessite une caractérisation à l'échelle microscopique des échantillons, tant du point de vue morphologique que structural. Les techniques de microscopie à force atomique et de spectrométries infrarouge et Raman sont des outils complémentaires pour cette caractérisation microscopique des différentes hétérogénéités d'un échantillon. La prise en compte de ces hétérogénéités à l'échelle moléculaire doit permettre l'interprétation de la réactivité globale des particules.

Références bibliographiques

- Bickmore B. R., Nagy K. L., Sandlin P. E. et Crater T. S., Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy, *American Mineralogist*, **2002**, 87, 780-783.
- Bickmore B. R., Tadanier C. J., Rosso K. M., Monn W. D. et Egget D. L., Bond-Valence methods for pK_a prediction: critical reanalysis and a new approach, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2004**, 68, 9, 2025-2042.
- Boily J.-F., Lützenkirchen J., Balmès O., Beattie J. et Sjöberg S., Modeling proton binding at the goethite (α -FeOOH)-water interface, *Colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 179, 11-27.
- Burneau A., Spectres d'absorption dans le proche infrarouge de l'eau en solution. Transitions vibrationnelles simultanées d'un donneur et d'un accepteur de protons, **1973**, Thèse, Université Paris VI.
- Burneau A., Barres O., Gallas J. P. et Lavalley J. C., Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water, *Langmuir*, **1990a**, 6, 8, 1364-1372.
- Burneau A., Barres O., Vidal A., Balard H., Ligner G. et Papirer E., Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 3. DRIFT characterization of grafted n-hexadecyl chains, *Langmuir*, **1990b**, 6, 1389-1395.
- Burneau A. et Carteret C., Near infrared and *ab initio* study of the vibrational modes of isolated silanol on silica, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **2000**, 2, 14, 3217-3226.
- Dubbin W. E., Sposito G. et Zavarin M., X-ray absorption spectroscopic study of Cu-glyphosate adsorbed by microcrystalline gibbsite, *Soil Science*, **2000**, 165, 9, 699-707.
- Dzombak D. et Morel F., Surface complexation Modeling, **1990**, John Wiley & Sons, New York.
- Eggleson C. M., Stack A. G., Rosso K. M., Higgins S. R., Bice A. M. et Boese S. W., The structure of hematite (α -Fe₂O₃) (001) surfaces in aqueous media: scanning tunneling microscopy and resonant tunneling calculations of coexisting O and Fe terminations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67, 5, 985-1000.

- Falk M., Vibrational band profiles and the structure of water and of aqueous solutions, **1975**, 1975, 19.
- Fleming S. D., Rohl A. L., Lee M. Y., Gale J. D. et Parkinson G. M., Atomistic modelling of gibbsite : surface structure and morphology, *Journal of Crystal Growth*, **2000**, 209, 1, 159-166.
- Frederickson J. K., Zachara J. M., Kennedy D. W., Liu C., Duff M. C., Hunter D. B. et Dohnalkova A., Influence of Mn oxides on the reduction of uranium(VI) by the metal-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2002**, 66, 18, 3247-3262.
- Gaboriaud F. et Ehrhardt J.-J., Effects of different crystal faces on surface charge of colloidal goethite (α -FeOOH) particles: an experimental and modeling study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67, 5, 967-983.
- Gallas J. P., Lavalley J. C., Burneau A. et Barres O., Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 4. Infrared study of dehydroxylation by thermal treatments, *Langmuir*, **1991**, 7, 1235-1240.
- Gastuche M.-C. et Herbillon A., Alumina gels: crystallization in a dionized medium, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1962**, 1404-1412.
- Giese R. F., Hydroxyl orientations in gibbsite and bayerite, *Acta Crystallographica*, **1976**, B32, 1719-1723.
- Gimsing A. L., Borggaard O. K. et Sestoft P., Modeling the kinetics of the competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on goethite and gibbsite in soils, *Environmental Science and Technology*, **2004**, 38, 6, 1718-1722.
- Gustafsson J. P., Modelling competitive anion adsorption on oxide minerals and an allophane-containing soil, *European Journal of Soil Science*, **2002**, 52, 639-653.
- Herzberg G., Molecular spectra and molecular structure, **1950**, D. Van Nordstrand Co., New York.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H. et Bolt G. H., Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : a new approach. 1. Model description and

- evaluation of intrinsic reaction constants, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1989**, 133, 1, 91-104.
- Hiemstra T., Venema P. et Van Riemsdijk W. H., Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides : The Bond Valence Principle, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1996**, 184, 680-692.
- Hiemstra T., Yong H. et Van Riemsdijk W. H., Interfacial charging phenomena of aluminium (hydr)oxides, *Langmuir*, **1999**, 15, 18, 5942-5955.
- Holden A. et Morrison P., Crystals and crystal growing, **1987**, 2^{ème} édition, MIT Press.
- Hug S., In situ Fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 188, 415-422.
- Humbert B., Développements expérimentaux et théoriques en spectrométries infrarouge et Raman. Application à l'étude de silices divisées, **1991**, Thèse, Université Henri Poincaré.
- Jodin M.-C., Gaboriaud F. et Humbert B., Repercussions of size heterogeneity on the measurement of specific surface areas of colloidal minerals: combination of macroscopic and microscopic analyses, *American Mineralogist*, **2004**, 89.
- Kavanagh B. V., Posner A. M. et Quirk J. P., Effect of polymer adsorption on the properties of the electrical double layer, *Discussions of the Faraday Society*, **1975**, 59, 242-249.
- Knözinger H. et Ratnasamy P., Catalytic aluminas : surface models and characterization of surface sites, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **1978**, 17, 1, 31-69.
- Ladeira A. C. Q., Ciminelli V. S. T., Duarte H. A., Alves M. C. M. et Ramos A. Y., Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: arsenic (V) adsorbed on gibbsite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2001**, 65, 8, 1211-1217.
- Lee J. U. et Fein J. B., Experimental study of the effects of *Bacillus subtilis* on gibbsite dissolution rates under near-neutral pH and nutrient-poor conditions, *Chemical Geology*, **2000**, 166, 3-4, 193-202.

- Lewis D. G. et Farmer V. C., Infrared absorption of surface hydroxyl groups and lattice vibrations in lepidocrocite (γ -FeOOH) and boehmite (γ -AlOOH), *Clay Minerals*, **1986**, 21, 93-100.
- Lindsay W. L. et Walthall P. M., The solubility of aluminum in soils, in *The environmental chemistry of aluminium*, Sposito G., **1996**, 2^{ème} édition, chapitre 8, 333-361.
- Lutz H. D., Jung C., Trömel M. et Lösel J., Brown's bond valences, a measure of the strength of hydrogen bonds, *Journal of Molecular Structure*, **1995**, 351, 205-209.
- Megaw H. D., The crystal structure of hydrargillite, Al(OH)₃, *Zeitschrift für Kristallographie*, **1934**, 87, 185-204.
- Moussaoui S., Carteret C., Mohammad-Djafari A., Brie D., Caspary O. et Humbert B., Approche bayésienne pour l'analyse de mélanges en spectroscopie, **2003**, Chimiométrie 2003, CNAM, 3-4 décembre 2003.
- Novak A., Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data, *Structure and Bonding*, **1974**, 18, 177-216.
- Novak A., La spectroscopie de vibration de la liaison hydrogène à l'état solide, **1975**, Thèse, Université Pierre et Marie Curie.
- Nörenberg H. et Harding J. H., The surface structure of CeO₂ (001) single crystals studied by elevated temperature STM, *Surface Science*, **2001**, 477, 1, 17- 24.
- Parks G. A., Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals, *Advances in Chemistry Series*, **1967**, 67, 121-160.
- Parks G. A. et De Bruyn P. L., The zero point of charge of oxides, *Journal of Physical Chemistry*, **1962**, 66, 967-973.
- Pauling L., The principles determining the structure of complex ionic crystals, *Journal of the American Chemical Society*, **1929**, 51, 1010-1026.
- Peri J. B. et Hannan R. B., Surface hydroxyl groups on γ -alumina, *Journal of Physical Chemistry*, **1960**, 64, 1526-1530.

- Phambu N., Préparation d'hydroxydes d'aluminium. Caractérisation structurale, morphologique et superficielle. Application à l'étude d'une couche de passivation d'aluminium, **1996**, Thèse, Université Henri Poincaré.
- Phambu N., Humbert B. et Burneau A., Relation between the infrared spectra and the lateral specific surface areas of gibbsite samples, *Langmuir*, **2000**, 16, 6200-6207.
- Rinnert E., Caractérisation par Spectroscopies Vibrationnelles et Adsorption de Molécules Sondes des Sites Réactifs de Surface d'un Hydroxyde d'Aluminium, **2001**, DEA Chimie et Physico-Chimie Moléculaires, Université Henri Poincaré.
- Rosenqvist J., Persson P. et Sjöberg S., Protonation and charging of nanosized gibbsite (α -Al(OH)₃) particles in aqueous suspension, *Langmuir*, **2002**, 18, 12, 4598.
- Saalfeld H. et Wedde M., Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)₃, *Zeitschrift für Kristallographie*, **1974**, 139, S, 129-135.
- Simpson S. L., Powell K. J. et Sjöberg S., Pyrocatechol Violet Complexation at the Boehmite-Water Interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2000**, 229, 2, 568-574.
- Sposito G., On points of zero charge, *Environmental Science and Technology*, **1998**, 32, 19, 2815-2819.
- Stumm W., Chemistry of the solid-water interface, **1992**, John Wiley & Sons, New York.
- Stumm W., Huang C. P. et Jenkins S. R., Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed system, *Croatica Chemica Acta*, **1970**, 42, 223-245.
- Stumm W., Kummert R. et Sigg L., A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces, *Croatica Chemica Acta*, **1980**, 53, 2, 291-312.
- Sweegers C., de Coninck H. C., Meekes H., van Enkevort W. J. P., Hiralal I. D. K. et Rijkeboer A., Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions, *Journal of Crystal Growth*, **2001**, 233, 3, 567-582.

- Van Riemsdijk W. H., De Wit J. C. M., Koopal L. K. et Bolt G. H., Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1987**, 116, 2, 511-522.
- Villiéras F., Michot L. J., Bardot F., Cases J. M., François M. et Rudzinski W., An improved Derivative Isotherm Summation method to study surface heterogeneity of clay minerals, *Langmuir*, **1997**, 13, 1104-1117.
- Wang C., Groenzin H. et Shultz M. J., Molecular species on nanoparticles anatase TiO₂ film detected by Sum Frequency Generation: trace hydrocarbons and hydroxyl groups, *Langmuir*, **2003**, 19, 7330-7334.
- Wang S. L. et Johnston C. T., Assignment of the structural OH stretching bands of gibbsite, *American Mineralogist*, **2000**, 85, 739-744.
- Wieber G., Groundwater in abandoned mercury mines: a study from the Saar-Nahe Basin in southwestern, *Mine Water and the Environment*, **2002**, 21, 2, 73-80.
- Yamaguchi N. U., Scheinost A. C. et Sparks D. L., Influence of gibbsite surface area and citrate on Ni sorption mechanisms at pH 7.5, *Clays and Clay Minerals*, **2002**, 50, 6, 784-790.
- Yeganeh M. S., Dougal S. M. et Pink H. S., Vibrational spectroscopy of water at liquid/solid interfaces: crossing the isoelectric point of a solid surface, *Physical Review Letters*, **1999**, 83, 6, 1179-1182.
- Yoon R. H., Salman T. et Donnay G., Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1979**, 70, 3, 483-493.
- Zaborski M., Vidal A., Ligner G., Balard H., Papirer E. et Burneau A., Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 1. Grafting and chemical characterization, *Langmuir*, **1989**, 5, 447-451.
- Zamama M., Contribution à l'étude structurale de la dickite et de la kaolinite par spectrométrie d'absorption infrarouge, **1984**, Thèse, Université Henri Poincaré.
- Zhang Z., Fenter P., Cheng L., Sturchio N. C., Bedzyk M. J., Predota M., Bandura A., Kubicki J. D., Lvov S. N., Cummings P. T., Chialvo A. A., Ridley M. K., Bénézech P.,

Anovitz L., Palmer D. A., Machesky M. L. et Wesolowski D. J., Ion adsorption at the rutile-water interface: linking molecular and macroscopic properties, *Langmuir*, **2004**, 20, 4954-4969.

Annexes

Annexe A : Synthèse de gibbsite par vieillissement d'une solution sursaturée

Annexe B : Caractérisations chimique et morphologique

<i>B.1. Spectrométrie Raman</i>	<i>167</i>
<i>B.2. Isothermes d'adsorption au Kr à 77K.....</i>	<i>167</i>
<i>B.3. Microscopie Electronique à Balayage.....</i>	<i>168</i>
<i>B.4. Microscopie à Force Atomique</i>	<i>168</i>

Annexe C : Analyse spectroscopique

<i>C.1. Conditions d'acquisition des spectres Raman orientés</i>	<i>171</i>
<i>C.2. Calcul des variations de polarisabilités parallèle et perpendiculaire.....</i>	<i>171</i>
<i>C.3. Résultats des calculs de polarisabilités parallèle et perpendiculaire</i>	<i>174</i>
<i>C.4. Résultats de simulation des spectres infrarouge et Raman</i>	<i>174</i>

Annexe D : Titrages potentiométriques

<i>D.1. Montage classique.....</i>	<i>177</i>
<i>D.2. Suivi in situ par spectrométrie infrarouge</i>	<i>178</i>

Annexe E : Adsorption du sulfate

<i>E.1. Suivi in situ par spectrométrie infrarouge.....</i>	<i>181</i>
<i>E.2. Suivi in situ par spectrométrie Raman.....</i>	<i>181</i>

Annexe F : Conditionnement des suspensions de gibbsite : lavages en milieu acidifié et dialyse

<i>F.1. Matériel et méthodes</i>	<i>183</i>
<i>F.1.1 Validation du procédé d'élimination de la solution sursaturée.....</i>	<i>183</i>
<i>F.1.2. Lavages en milieu acidifié et dialyse</i>	<i>183</i>
<i>F.1.3. Contrôle du solide au cours du procédé de lavage</i>	<i>184</i>
<i>F.2. Elimination de la solution sursaturée.....</i>	<i>185</i>
<i>F.3. Procédure permettant le contrôle de l'état initial de surface</i>	<i>186</i>
<i>F.3.1. Lavages en milieu acidifié</i>	<i>186</i>
<i>F.3.2. Dialyse</i>	<i>189</i>
<i>F.4. Conclusion.....</i>	<i>191</i>

Annexe A

Synthèse de gibbsite par vieillissement d'une solution sursaturée

La solution de soude est obtenue par dissolution d'une masse précise de NaOH en pastilles (Sigma-Aldrich 99,9% pour analyses), préalablement séchées quelques heures à environ 130°C pour éliminer l'eau et améliorer ainsi la précision sur la pesée. Les pastilles sont dissoutes dans l'eau Milli-Q dans une fiole en plastique (PMP) puis la solution est transvasée dans un ballon de 250 mL en plastique (PFA). Le ballon est placé dans un bain thermostaté à 65°C pendant quelques heures.

L'aluminium en poudre (Aldrich 100% 200 Mesh, soit un diamètre de grain de 127 μm) est stocké sous atmosphère d'azote pour éviter l'oxydation des grains en surface. La masse d'aluminium nécessaire est donc pesée en sac à gants sous atmosphère d'azote, puis est ajoutée progressivement et avec précaution à la solution de soude chaude. La réaction est très virulente à cause du dégagement de H_2 produit lors de la réaction de dissolution [II.1]. La solution sursaturée ainsi obtenue est ensuite placée dans un bain thermostaté à 25 ± 1 °C. La fin de la cristallisation est définie à partir de l'observation de l'aspect de la suspension. Initialement, la solution prend une teinte orangée plus ou moins intense et on observe de très petites particules noires en suspension (probablement de l'aluminium non dissous). Puis les premières particules blanches de gibbsite apparaissent simultanément à la décoloration de la solution et la disparition des particules noires. L'arrêt de la synthèse se fait lorsque la solution est limpide et non colorée et les particules en suspension parfaitement blanches. La durée totale de la cristallisation varie de 1 à 3 semaines selon les conditions de synthèse.

Pour les synthèses correspondant aux essais numérotés de 1 à 4 du chapitre II, celles-ci sont réalisées pour des volumes de soude de 25 mL dans des flacons en plastique (PP). A la fin de la synthèse, les échantillons sont rincés avec une solution de soude diluée puis à l'eau Milli-Q pour atteindre un pH final aux environs de 9-10. Ils ont été séchés et stockés dans un dessiccateur sous vide ($\approx 10^{-2}$ Torr) en présence de SilicaGel.

Annexe B

Caractérisations chimique et morphologique

B.1. Spectrométrie Raman

Les spectres de diffusion Raman sont enregistrés en mode triple soustractif avec un spectromètre Jobin Yvon T64000 équipé d'un microscope confocal. Le détecteur est une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. L'excitation est produite par un laser Argon (Stabilite 2017, Spectra Physics) à 514,53 nm, focalisé sur l'échantillon sur une tache d'environ 1,5 μm de diamètre, avec une puissance d'environ 20 mW. La diffusion est collectée à 180° à travers un objectif x 50 et dispersée par un réseau à 1800 traits/mm. Dans ces conditions, la résolution spectrale est de 2,7 cm^{-1} et la précision en nombre d'onde dans le vide de 0,8 cm^{-1} .

La proportion relative de gibbsite et de bayerite dans les échantillons est déterminée à partir des aires relatives des pics situés à 3652 cm^{-1} pour la bayerite et 3617 cm^{-1} pour la gibbsite. La décomposition est effectuée en utilisant la procédure d'ajustement du logiciel OriginLab (Peak Fitting Module). Les pics sont de type lorentzien. Le programme ajuste individuellement l'intensité des pics, leurs largeurs à mi-hauteur puis leurs positions (ajustement aux moindres carrés). Ensuite, un dernier ajustement est réalisé en faisant varier l'ensemble des paramètres simultanément afin d'affiner le résultat.

B.2. Isothermes d'adsorption au K_2 à 77 K

Les aires spécifiques totales, latérales et basales sont déterminées à partir des isothermes d'adsorption au krypton réalisées sur un appareil conçu au laboratoire. Celui-ci permet la mesure du volume de gaz adsorbé en fonction de P/P_0 . L'échantillon (environ précisément 1 g) est dégazé à 100°C puis l'isotherme est réalisée par pas de 0,01 mbar à 77 K (cellule plongée dans un vase Dewar rempli d'azote liquide). L'équilibre est défini pour une variation de pression dans la cellule inférieure à 1 %. L'aire spécifique totale est calculée par transformée linéaire BET (Brunauer, Emmett et Teller) à la monocouche.

B.3. Microscopie Electronique à Balayage

Les particules de gibbsite sont dispersées dans l'éthanol puis déposées sur un adhésif et recouvertes d'or. L'analyse est réalisée au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Henri Poincaré grâce à un microscope Hitachi S-2500 équipé d'un canon LaB_6 sous un vide de 10^{-6} mbar.

B.4. Microscopie à Force Atomique

Les images sont obtenues pour des particules de gibbsite fixées sur une lame de verre. Afin d'assurer une bonne dispersion et une bonne adhésion de la gibbsite sur le support, les suspensions (environ 2 g/L) sont acidifiées jusqu'à un $\text{pH} = 4$ (dans ces conditions, la charge de surface de l'oxyde est positive) et passées aux ultrasons pendant 2 minutes. Une goutte de la suspension est ensuite déposée et séchée sur une lame de verre chauffée (60°C) et préalablement nettoyée (acide nitrique concentré, puis eau Milli-Q, puis acétone, puis de nouveau eau Milli-Q). Les images sont enregistrées en mode non-contact à l'air avec un microscope Thermomicroscope Explorer Ecu⁺ (Veeco Instruments S.A.S.) équipé d'un scanner piézo-électrique $100 \times 100 \mu\text{m}$ en latéral et une échelle de déplacement vertical de 1 à $10 \mu\text{m}$. Pour réduire les effets liés à la convolution géométrique pointe-échantillon, on utilise des micropointes en silicium (ref. 1650-00 Veeco Instruments S.A.S.) fonctionnant à une fréquence de résonance proche de 245 kHz. Afin d'éviter ou de limiter au maximum les phénomènes de distorsion de l'image, de convolution géométrique pointe-échantillon, de bruit parasite..., les paramètres d'enregistrement (vitesse, inclinaison du support, fréquence de consigne, rétrocontrôle) sont optimisés sur des grilles de calibrage constituées de rangées de marches en silice sur support de silicium, de largeur $1,3 \mu\text{m}$ et de hauteurs comprises entre 20 et 500 nm (TGZ01, TGZ02 et TGZ03, MikroMasch). Le bon état de la pointe est vérifié à l'aide d'une grille constituée de pointes effilées en silicium permettant de recalculer l'image de la pointe (TGZ01 MikroMasch).

Des essais ont également été réalisés en mode tapping et en mode contact. En mode tapping on obtient les mêmes images qu'en mode non-contact, mais les particules ont plus tendance à se détacher de la surface de la lame de verre pour se fixer sur la pointe. Les images obtenues en mode contact sont au contraire de très mauvaise qualité : les phénomènes de convolution pointe-échantillon sont très marqués : l'image des particules est ainsi très éloignée de la géométrie réelle.

Les images sont analysées à l'aide du logiciel Scanning Probe Image Processor (SPIP Version 2.3208, Image Metrology, Danemark). L'inclinaison de l'image est corrigée par soustraction d'un plan moyen obtenu par un ajustement aux moindres carrés au degré 1. Le niveau zéro de l'image est défini par rapport à l'histogramme des hauteurs. Grâce à la procédure d'analyse de grains du logiciel, on enregistre à chaque niveau de détection et pour chacune des particules l'aire de la surface occupée par la particule sur l'image et le périmètre de cette surface.

Annexe C

Analyse spectroscopique

C.1. Conditions d'acquisition des spectres Raman orientés

faisceau laser incident		faisceau rétrodiffusé		élément du tenseur
orientation	polarisation	polarisation	orientation	
c'	a	a	c'	$\Delta\alpha_{aa}$
c'	b	b	c'	$\Delta\alpha_{bb}$
c'	a	b	c'	$\Delta\alpha_{ab}$
a	c'	c'	a	$\Delta\alpha_{c'c'}$
a	b	c'	a	$\Delta\alpha_{bc'}$

Tableau C. 1 : a, b, c' : axes cristallographiques, avec c' perpendiculaire au plan {001}.

C.2. Calcul des variations de polarisabilités parallèle et perpendiculaire

Exemple de calcul des tenseurs de variation de polarisabilité pour les 4 OH₁ de la maille (notés OH_{1a}, OH_{1b}, OH_{1c} et OH_{1d}). Le calcul est réalisé à l'aide du logiciel Mathematica 5.0.

1. Calculs des coordonnées du vecteur dans une nouvelle base orthonormée.

- Entrée des coordonnées fractionnaires (maille a,b,c ; repère i,j,k normé non orthogonal). Valeurs de Saalfeld et Wedde (1974).

$$\mathbf{O1a} = \{0.1779, 0.2183, -0.1115\};$$

$$\mathbf{H1a} = \{0.101, 0.152, -0.124\};$$

- Calcul des coordonnées fractionnaires du vecteur.

$$\mathbf{OH1a} = \mathbf{H1a} - \mathbf{O1a}$$

- Paramètres de la maille (P2₁/n monoclinique)

$$\mathbf{a} = 8.684;$$

$$\mathbf{b} = 5.078;$$

$$\mathbf{c} = 9.736;$$

$$\beta = -4.54;$$

- Coordonnées du vecteur OH en Ångström dans la base (a,b,c) (repère i,j,k) et norme du vecteur dans la nouvelle base (i',j',k') orthonormée.

$$\mathbf{OH1aangs} = \{\mathbf{OH1a}[[1]] * \mathbf{a}, \mathbf{OH1a}[[2]] * \mathbf{b}, \mathbf{OH1a}[[3]] * \mathbf{c}\}$$

$$\mathbf{k} = \text{Sqrt}[\text{Sin}[\beta * \text{Degree}]^2 + 1 / (\text{Cos}[\beta * \text{Degree}]^2)]$$

- Coordonnées du vecteur en Ångström dans la nouvelle base (i',j',k') orthonormée, norme, norme du vecteur (a'=a et b'=b) et nouvelles coordonnées fractionnaires.

```
OH1anewangs = {OH1aangs[[1]], OH1aangs[[2]] + OH1aangs[[3]] * Sin[β * Degree] / k,  
  OH1aangs[[3]] / (k * Cos[β * Degree])}
```

```
Norm[OH1anewangs]
```

```
cnorm = c * Sqrt[Sin[β * Degree]^2 + 1 / (k * Cos[β * Degree]^2)]
```

```
OH1anewfrac = OH1anewangs / {a, b, cnorm}
```

- Valeur de l'angle $\theta = (a', OH)$ à π près (par l'arctangente).

```
θ = ArcTan[OH1anewangs[[2]] / OH1anewangs[[1]]] + π;  
% / Degree
```

2. Calcul des tenseurs de polarisabilité des 4 OH équivalents de la maille.

- Axes et angles de rotation et matrice de passage pour écrire le tenseur de polarisabilité, défini en coordonnées internes par rapport à OH, dans le repère (a',b',c'). L'axe $C\gamma$ est orthogonal à c' et OH, avec $\gamma = (OH, c')$. L'axe c' sert d'axe à la rotation d'angle α , avec $\alpha = (C\gamma, a')$.

```
Cγ1a = OH1anewfrac * {0, 0, 1};  
cosa1a = Cγ1a . {1, 0, 0} / Norm[Cγ1a];  
cosγ1a = OH1anewfrac . {0, 0, 1} / Norm[OH1anewfrac];  
α1a = 2 π - ArcCos[cosa1a];  
% / Degree  
γ1a = ArcCos[cosγ1a];  
% / Degree
```

- matrice de rotation $C\gamma$

```
matriceCγ1a = {{1, 0, 0}, {0, Cos[γ1a], Sin[γ1a]}, {0, -Sin[γ1a], Cos[γ1a]}}
```

- matrice de rotation α autour de c'

```
matriceCα1a = {{Cos[α1a], Sin[α1a], 0}, {-Sin[α1a], Cos[α1a], 0}, {0, 0, 1}}
```

- matrice de passage combinant les 2 rotations successives

```
passage1a = matriceCγ1a . matriceCα1a
```

- tenseur de polarisabilité d'un OH dans le système OH (coordonnées internes)

```
tenseurα1 = {{αperp1, 0, 0}, {0, αperp1, 0}, {0, 0, αpara1}}
```

- matrice de passage inverse et vérification (matrice identité).

```
passage1ainverse = Inverse[passage1a];
```

```
Chop[passage1a . passage1ainverse]
```

- tenseurs de polarisabilité des 4 OH équivalents de la maille. Les tenseurs b, c, d sont définis à partir des opérations de symétrie du groupe, respectivement un centre d'inversion i, un axe C_2 et un plan σ_h .

```

tenseurOH1a = passagelainverse.tenseurα1.passagela;
Chop [%]
tenseurOH1b = tenseurOH1a;
tenseurOH1c = {{tenseurOH1a[[1, 1]], -tenseurOH1a[[1, 2]], tenseurOH1a[[1, 3]]},
  {-tenseurOH1a[[2, 1]], tenseurOH1a[[2, 2]], -tenseurOH1a[[2, 3]]},
  {tenseurOH1a[[3, 1]], -tenseurOH1a[[3, 2]], tenseurOH1a[[3, 3]]}};
tenseurOH1d = tenseurOH1c;

```

3. Tenseur global de polarisabilité selon le mode de vibration.

- Calcul de la trace du tenseur du mode A_g pour vérification (il faut 2 α_{perp} pour 1 α_{para}). D'après la table de caractère : le tenseur du mode A_g doit présenter des termes diagonaux et en ac (1,3 et 3,1). Le tenseur du mode B_g est nul sur la diagonale et présente des termes en ab et bc (1,2 ; 2,1 ; 2,3 et 3,2). Les tenseurs des modes A_u et B_u sont nuls.

```

AgOH1 = tenseurOH1a + tenseurOH1b + tenseurOH1c + tenseurOH1d;
Chop [%]
Sum[AgOH1[[i, i]], {i, Length[AgOH1]}]

BgOH1 = tenseurOH1a + tenseurOH1b - tenseurOH1c - tenseurOH1d;
Chop [%]

AuOH1 = tenseurOH1a - tenseurOH1b - tenseurOH1c + tenseurOH1d;
Chop [%]

BuOH1 = tenseurOH1a - tenseurOH1b + tenseurOH1c - tenseurOH1d;
Chop [%]

```

4. Calcul des variations de polarisabilité parallèle et perpendiculaire à partir des intensités des pics des spectres Raman orientés.

- Calculs de α_{para} et α_{perp} , en utilisant 2 des 3 équations disponibles du tenseur du mode A_g (choix en aa, bb ou cc en prenant les 2 intensités les plus élevées). Calcul de la 3^{ème} intensité (aa, bb ou cc) à partir des solutions trouvées précédemment, pour comparaison avec l'intensité mesurée expérimentalement. Calcul du terme hors diagonale.

```

Solve[{AgOH1[[1, 1]] == Sqrt[10635], AgOH1[[3, 3]] == Sqrt[202]}]
(AgOH1[[2, 2]] /. %) ^ 2
Solve[{AgOH1[[1, 1]] == Sqrt[10635], AgOH1[[3, 3]] == Sqrt[202]}];
(AgOH1[[1, 3]] /. %) ^ 2

```

C.3. Résultats des calculs de polarisabilités parallèle et perpendiculaire

	Polarisabilité			Vérification	
	$\Delta\alpha_{//}$	$\Delta\alpha_{\perp}$	$\Delta\alpha_{//} / \Delta\alpha_{\perp}$	$I_{\text{mesurée}}$	$I_{\text{calculée}}$
OH₁	42,4	3,0	14,3	3935	5759
OH₂	28,0	24,7	1,1	252	9768
OH₄	17,7	2,9	6,0	100	139
OH₂₊₄	48,0	4,6	10,3	352	352
OH₆	16,3	9,4	1,7	1118	1417
OH₃	11,1	4,4	2,5	155	363
OH₅	20	7,9	2,5	883	1000

Tableau C. 2 : polarisabilités parallèles et perpendiculaires (unités arbitraires) pour chaque type d'OH.

C.4. Résultats de simulation des spectres infrarouge et Raman

nombre d'onde (cm ⁻¹)	activité infrarouge	activité Raman
3623	-	$\begin{pmatrix} 16,7 & 0,2 \\ & 9,98 \\ 0,2 & 6,79 \end{pmatrix}$
3622,6	1,65	-
3621,1	-	$\begin{pmatrix} 0,16 & 0,48 \\ & 0,48 \end{pmatrix}$
3617	0,71	-
3527,9	-	$\begin{pmatrix} 14,2 \\ & 7,8 \\ & & 5,5 \end{pmatrix}$
3526,6	-	-
3526,2	-	$\begin{pmatrix} 0,16 & 0,48 \\ & 0,48 \end{pmatrix}$
3522,6	2,13	-
3521	-	$\begin{pmatrix} 2,44 \\ & 11,72 \\ & & 2,39 \end{pmatrix}$
3519,6	1,9	-
3511,2	0,18	-
3510	0,66	-
3450,2	-	$\begin{pmatrix} 3,6 & & 0,3 \\ & 3,84 & 0,2 \\ 0,31 & 0,2 & 10,15 \end{pmatrix}$

3448,4	-	$\begin{pmatrix} & \\ & 0,2 \end{pmatrix}$
3444,6	0,53	
3438,5	-	$\begin{pmatrix} 2,7 & & \\ & 2,8 & \\ & & 8,93 \end{pmatrix}$
3422,3	-	$\begin{pmatrix} & & \\ & 0,9 & \\ 0,9 & & \end{pmatrix}$
3390,0	1,02	-
3375	1,41	-
3370	-	$\begin{pmatrix} 0,8 & & \\ & 0,7 & \\ & & 2,74 \end{pmatrix}$
3360,5	-	$\begin{pmatrix} 0,16 & & \\ & 0,19 & 0,19 \\ & 0,11 & 0,49 \end{pmatrix}$
3357,3	-	$\begin{pmatrix} 1,64 & & \\ & 1,8 & \\ & & 5,64 \end{pmatrix}$
3355,7		-
3342,4	1,46	-

Tableau C. 3 : résultats de la simulation des spectres infrarouge et Raman obtenue sur la base d'interactions dipôle-dipôle.

Annexe D

Titrages potentiométriques

D.1. Montage classique

Les titrages potentiométriques sont réalisés à l'aide du montage présenté sur la Figure D. 1, pour des suspensions de gibbsite de 15 à 50 g/L. Une masse connue de gibbsite (poudre ou suspension concentrée dialysée) est placée dans un pot en Téflon. Le volume total est porté à 60,0 mL par ajout d'eau Milli-Q. La force ionique est fixée à 0,1 M, 0,01 M ou 0,001 M par l'ajout respectivement de 2000, 200 ou 20 μL d'une solution de NaNO_3 3 M. Le pot est placé dans un réacteur thermostaté à 25 ± 1 °C et fermé hermétiquement sous flux d'argon. L'agitation de la suspension est assurée par un agitateur à ailettes en Téflon.

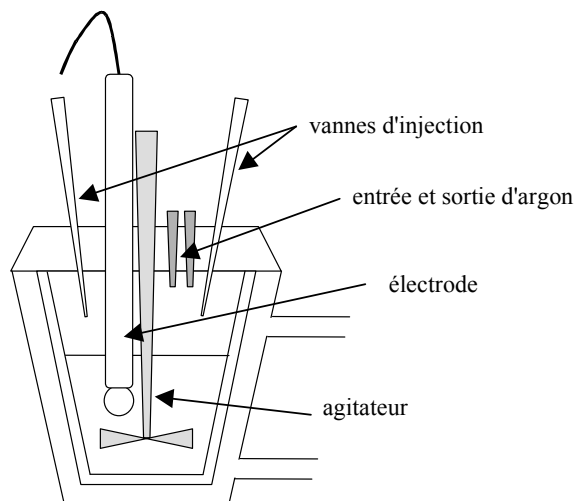


Figure D. 1 : schéma de la cellule utilisée pour les titrages potentiométriques

Un appareil permet d'automatiser les expériences de titrage (736 GP Titrimo, Metrohm). Il comprend deux burettes automatiques et permet également le branchement d'une électrode de pH (électrode combinée Ross Orion Sure-Flow modèle 8102, préalablement calibrée sur trois valeurs de pH 4-7-10, solutions Titrimo). Deux vannes d'injection permettent l'ajout d'acide nitrique 0,1 M et de soude 0,1 M, pour des volumes d'ajout de 20 μL minimum. La solution de soude est préparée en boîte à gants sous atmosphère d'argon à partir de solution commerciale - "carbonate-free dilute-it" J.T. Baker - diluée dans de l'eau Milli-Q non carbonatée. Un programme réalisé au laboratoire sous TestPoint permet de contrôler les

conditions du titrage (temps d'équilibre, volumes ajoutés et limites de pH) et l'acquisition à chaque instant du pH de la suspension. Les courbes de titrage sont tracées en représentant la valeur du pH en fonction de Cb-Ca, c'est-à-dire la quantité ajoutée de base moins la quantité ajoutée d'acide, exprimées en concentration.

D.2. Suivi in situ par spectrométrie infrarouge

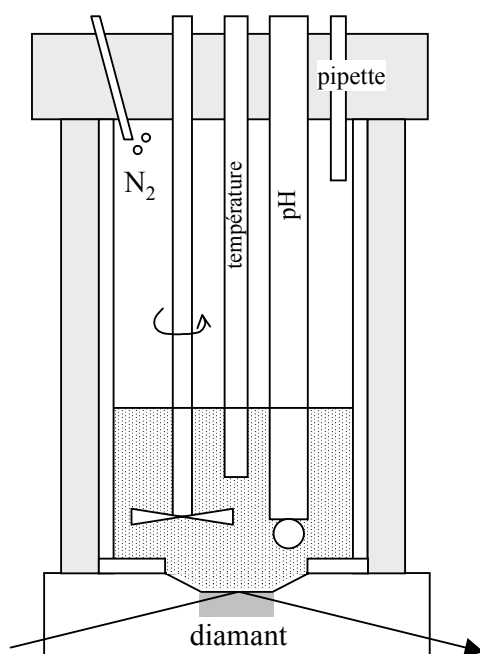


Figure D. 2 : schéma de la cellule de titrage pour le suivi *in situ* par ATR.

Un système équivalent au précédent a été réalisé au laboratoire afin d'adapter la cellule de titrage sur un accessoire ATR diamant chauffant (Figure D. 2). Une cellule en Téflon est fermée hermétiquement sous atmosphère d'azote et pressée sur le support en inox de l'accessoire. Le fond de cette cellule est percé au diamètre du cristal de diamant de l'accessoire afin de permettre le contact de la suspension sur le cristal. L'agitation de la suspension est assurée par un agitateur à ailettes en Téflon tournant à vitesse réglable : une vitesse très lente permet de ne pas décoller la poudre du cristal et donc d'enregistrer un spectre dans de bonnes conditions ; une vitesse plus importante permet d'homogénéiser la suspension pour atteindre les équilibres. Une sonde de température de type Pt100 contenue dans un tube en Téflon permet la mesure de la température de la suspension. Le pH est mesuré à l'aide d'une semi-microélectrode (électrode combinée Ross Orion Sure-Flow modèle 8103 préalablement calibrée sur trois valeurs de pH : 4-7-10, Titrinorm). Les ajouts des différentes solutions

(acide nitrique, soude, NaNO_3) sont réalisés à l'aide d'une micropipette 10-100 μL (Eppendorf).

Les paramètres d'acquisition des spectres d'absorption infrarouge (nombre d'accumulations, ouverture du diaphragme, quantité de solide, température, référence...) sont ajustés de façon à obtenir le meilleur rapport signal/bruit pour le spectre de la suspension. En effet, l'eau présente une absorbance très forte autour de 3500 cm^{-1} qui peut masquer le signal de la gibbsite dans cette région. Il est ainsi nécessaire de limiter l'intensité du signal pour ne pas saturer le détecteur, tout en conservant un rapport signal/bruit correct afin de soustraire proprement le spectre de l'eau à celui de la suspension de gibbsite.

Les titrages potentiométriques *in situ* sont réalisés pour une force ionique de 0,01 M fixée par NaNO_3 pour des pH allant de 4 à 10. La température de la solution est régulée à $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$ par le support en inox chauffant. Les spectres sont enregistrés en simple faisceau, les spectres en absorbance étant obtenus par rapport au spectre enregistré lorsque la cellule est vide, sous flux d'azote. Le spectre de l'eau est soustrait des spectres de suspension avec un facteur correctif dépendant de la quantité de poudre déposée sur le cristal. Le facteur est déterminé manuellement de façon à limiter au maximum l'intensité du signal en "S" à 1640 cm^{-1} (déformation H-O-H de l'eau).

Annexe E

Adsorption du sulfate

E.1. Suivi in situ par spectrométrie infrarouge

L'adsorption du sulfate sur la gibbsite est suivie par spectrométrie infrarouge en utilisant la cellule de titrage décrite précédemment (Figure D. 2). Les expériences sont réalisées à partir d'une suspension concentrée (90 g/L) de gibbsite de type G21 dialysée, pour un volume total de 60,0 mL. La force ionique est fixée à 0,01 M par NaNO_3 . Le pH de la suspension est maintenu à $5,90 \pm 0,05$ par ajouts de HNO_3 0,1 M. L'adsorption de sulfate est effectuée pour des concentrations en Na_2SO_4 de 10^{-5} à 10^{-2} M par ajouts successifs d'une solution de Na_2SO_4 0,1 M ou 1 M (préparé dans NaNO_3 0,01 M). Le temps d'équilibre après chaque ajout est de 10 minutes, la durée de l'acquisition est de 10 minutes également.

E.2. Suivi in situ par spectrométrie Raman

L'adsorption du sulfate sur la gibbsite a été également suivie par spectrométrie Raman. Le montage décrit sur la Figure E. 1 et la Figure E. 2 réalisé au laboratoire permet l'acquisition du signal de la solution et du solide (Rinnert, 2001).

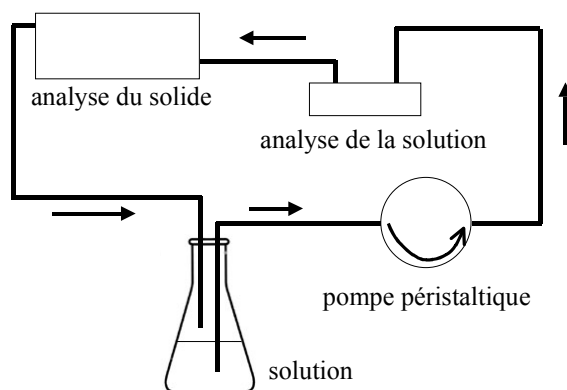


Figure E. 1 : schéma du montage pour les mesures *in situ* par spectrométrie Raman.

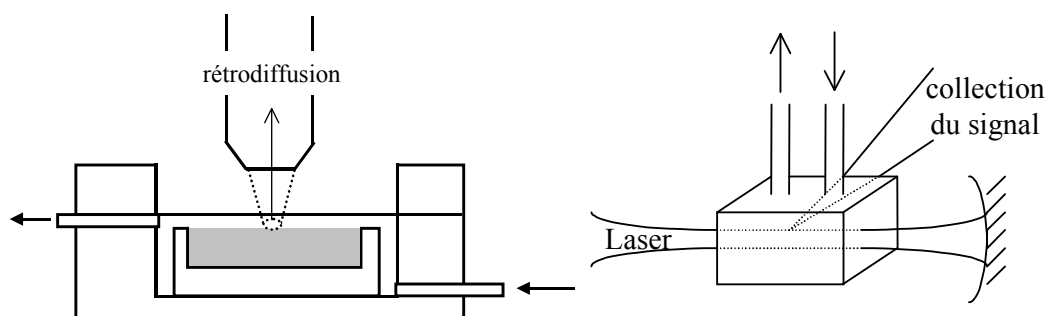


Figure E. 2 : schéma des cellules pour l'enregistrement des spectres Raman du solide en équilibre avec la solution (à gauche) et de la solution seule (à droite).

La solution de sulfate et nitrate est placée dans un erlenmeyer. L'expérience a été réalisée avec 1,34 g de gibbsite de type G25, tassé dans la coupelle, pour 60,0 mL de solution (soit l'équivalent d'une suspension à 22 g/L) à une force ionique de 0,01 M fixée par NaNO_3 et une concentration en Na_2SO_4 de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M. Une pompe péristaltique assure la circulation de la solution dans la cellule pour l'analyse de la solution puis dans la cellule d'analyse du solide. En raison du montage expérimental, les spectres sont enregistrés après 24h de circulation afin de permettre l'équilibre de la solution avec le solide. Le pH de la solution n'est pas contrôlée et le montage n'est pas isolé de l'atmosphère.

Les spectres du solide sont enregistrés dans les conditions décrites au paragraphe B.1. Spectrométrie Raman page 167, pour une puissance de 800 mW environ. En fonction de la hauteur de la platine supportant la cellule, le laser est focalisé plutôt sur le solide ou plutôt dans la solution. Les spectres de la solution sont enregistrés pour une puissance effective d'environ 300 à 375 mW.

Annexe F

Conditionnement des suspensions de gibbsite : lavages en milieu acidifié et dialyse

F.1. Matériel et méthodes

F.1.1 Validation du procédé d'élimination de la solution sursaturée

L'expérience est réalisée sur un échantillon de gibbsite de type G21 : les particules de gibbsite sont séparées de la suspension par centrifugation (5 minutes à 5000 G). Le surnageant est éliminé et conservé pour analyse et les particules sont remises en suspension dans 250 mL d'eau Milli-Q. Cette nouvelle suspension est agitée manuellement quelques minutes, puis de nouveau centrifugée. L'opération a été réalisée 6 fois, jusqu'à ce que le pH du surnageant soit proche de celui de l'eau Milli-Q (5,5-6 à l'air).

La quantité d'aluminium dans le surnageant est ensuite mesurée à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique à four. Les analyses ont été réalisées au Service d'Analyses des Roches et Minéraux du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques avec un spectromètre Perkin-Elmer 5000. La limite de détection de l'aluminium est de quelques $\mu\text{g/L}$ soit environ $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$.

F.1.2. Lavages en milieu acidifié et dialyse

Les particules de gibbsite sont mises en suspension dans 250 mL d'une solution acidifiée jusqu'à un $\text{pH} = 4$ préparée à partir d'acide nitrique dilué dans de l'eau Milli-Q. Cette suspension est agitée vigoureusement pendant 15 minutes sur une table d'agitation. Elle est ensuite centrifugée (5 minutes à 5000 G), le surnageant est éliminé et la gibbsite est remise en suspension dans 250 mL de la solution acidifiée. L'ensemble des opérations est répété jusqu'à ce que le surnageant atteigne un pH stable proche de 4,5 (Figure F. 1).

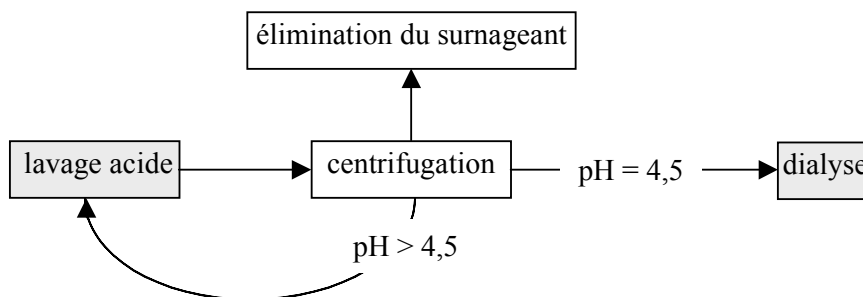


Figure F. 1 : schéma de la procédure de lavage et de conditionnement des échantillons

La gibbsite est alors rincée par mise en suspension dans de l'eau Milli-Q après une dernière centrifugation. La suspension est ensuite placée dans une membrane de dialyse (Spectra/Por) préalablement conditionnée (lavages et rinçages par les solutions commerciales adéquates et à l'eau Milli-Q). Cette membrane est plongée dans un récipient rempli d'eau Milli-Q puis fermé hermétiquement. L'eau Milli-Q est renouvelée quotidiennement. L'évolution du processus de dialyse est suivie par la mesure de la conductivité de l'eau en contact avec la membrane de dialyse. L'état de la surface est contrôlé à chaque étape du lavage par prélèvement d'une petite quantité de solide afin de s'assurer que ces protocoles n'apportent pas de pollution ou de modification structurale en volume et en surface.

F.1.3. Contrôle du solide au cours du procédé de lavage

La structure du solide en volume et en surface est vérifiée par spectrométrie infrarouge. Pour cela, l'échantillon est filtré puis séché une nuit à l'étuve à 50°C. Le spectre infrarouge est enregistré en mode Réflection Totale Atténuée (ATR) à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Perkin-Elmer System 2000 équipé d'un détecteur DTGS large bande. L'accessoire ATR est constitué d'un cristal de diamant permettant neuf réflexions. La durée de l'acquisition est d'une minute environ, la résolution spectrale de 4 cm⁻¹. La référence est le spectre de l'atmosphère.

La composition chimique de surface des échantillons séchés est déterminée par Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS) à l'aide d'un appareil VSW HA150 MCD avec une source de photons non monochromatique d'énergie 1253,6 eV (Mg K α). La pression dans la chambre d'analyse est d'environ 10⁻⁹ mbar. L'échelle d'énergie est calibrée d'après les signaux de Au 4f_{7/2} (84,0 eV) et Ag 3d_{5/2} (368,2 eV). L'effet de charge est corrigé d'après l'énergie du carbone aliphatique (284,6 eV).

Les cristaux de gibbsite sont lavés à l'eau Milli-Q plusieurs fois, de façon à atteindre un pH dans la suspension proche de celui de l'eau Milli-Q (5,5-6 à l'air). On dose la quantité d'aluminium dans le surnageant pour suivre l'élimination de la solution sursaturée d'aluminate utilisée pour la synthèse. Les résultats sont présentés sur la Figure F. 2.

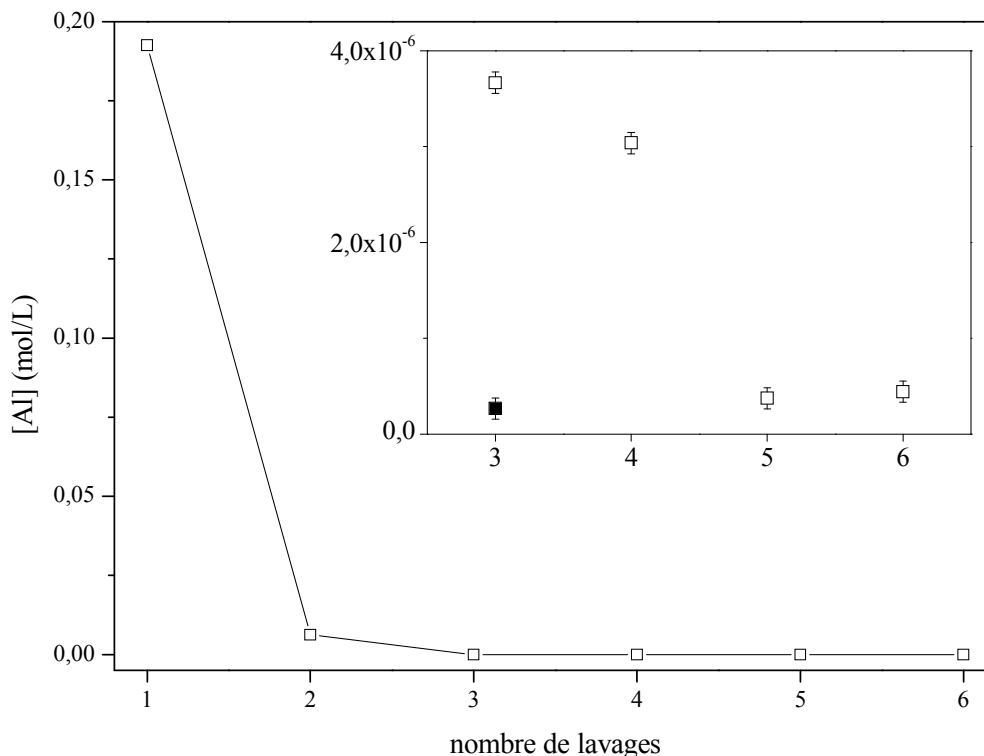


Figure F. 2 : quantité d'aluminium dans le surnageant en fonction du nombre de lavages à l'eau Milli-Q. En noir : quantité d'aluminium dans l'eau Milli-Q ($2,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L).

L'aluminium est encore présent en quantité très importante après le premier lavage (5200 mg/L soit 0,2 mol/L) mais sa quantité diminue très rapidement pour atteindre une concentration similaire à celle mesurée dans l'eau Milli-Q après le 5^{ème} lavage.

La succession de lavages et centrifugations est donc une méthode efficace pour l'élimination de l'aluminium résiduel provenant de la solution sursaturée d'aluminate de sodium utilisée comme milieu de cristallisation. Cependant, l'élimination de l'aluminium résiduel est un critère nécessaire mais pas suffisant pour assurer un état de surface propre et reproductible. Pour cela, nous avons mis en place un protocole de conditionnement des échantillons de gibbsite comprenant une première étape de lavage en milieu acidifié suivie d'une dialyse de la suspension par de l'eau Milli-Q.

F.3. Procédure permettant le contrôle de l'état initial de surface

F.3.1. Lavages en milieu acidifié

Les échantillons sont lavés dans une solution d'acide nitrique diluée, à un pH = 4. Le pH du surnageant est mesuré à chaque lavage, après centrifugation. Les résultats sont présentés sur la Figure F. 3.

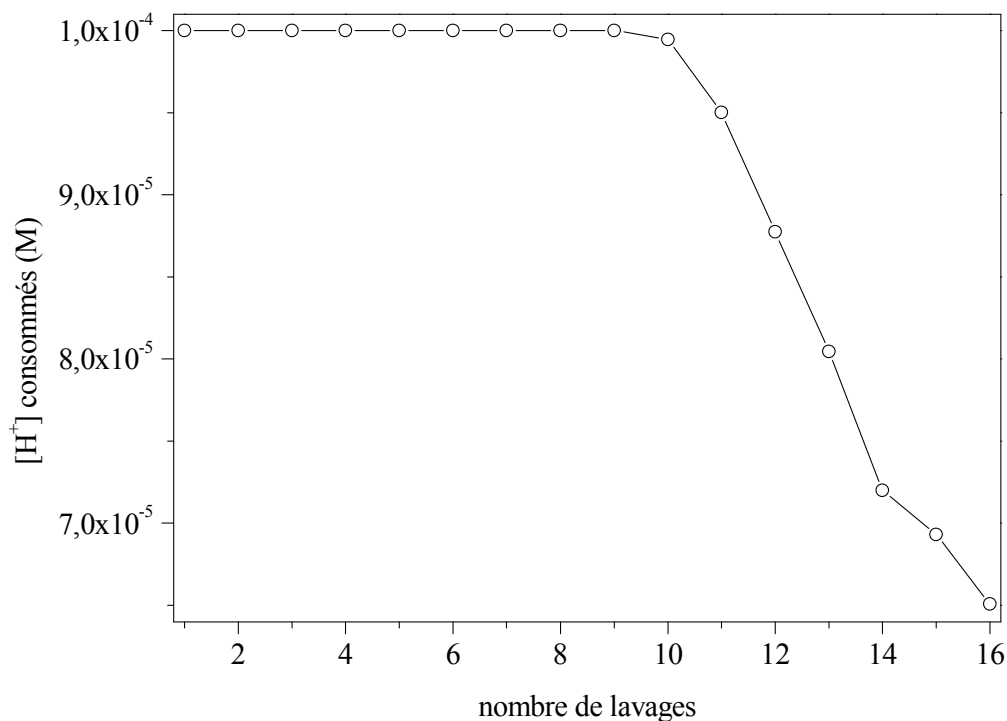


Figure F. 3 : évolution de la consommation de protons dans la suspension de gibbsite après 15 minutes d'agitation et centrifugation, en fonction du nombre de lavages.

On constate que le pH diminue rapidement puis atteint un palier à partir du 12^{ème} lavage. Il est à noter que les 8^{ème} et 13^{ème} lavages ont duré environ 15 heures (une nuit). Cependant, si le pH est élevé après le 8^{ème} lavage par rapport aux précédents, ce n'est pas le cas du 13^{ème}, ce qui signifie que l'on a atteint un équilibre dans la suspension à ce stade du cycle de lavages.

Afin de s'assurer de la conservation de la structure et de la composition chimique de la gibbsite et de sa surface au cours des lavages en milieu acidifié, des prélèvements sont effectués au 2^{ème}, 5^{ème}, 7^{ème} et 16^{ème} lavages. Ces échantillons sont filtrés puis séchés dans un dessiccateur sous vide en présence de SilicaGel. Les spectres infrarouge de ces échantillons sont présentés sur la Figure F. 4.

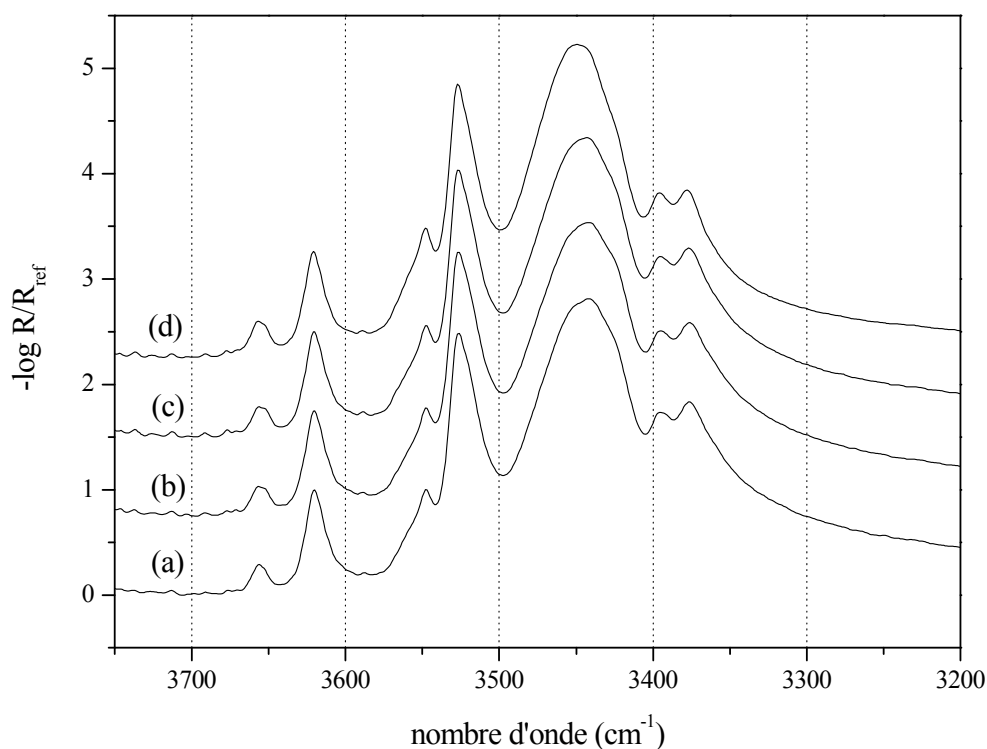


Figure F. 4 : spectres infrarouge de la gibbsite en fonction du nombre de lavages. (a) : 2 lavages, (b) : 5 lavages, (c) : 7 lavages, (d) : 16 lavages.

L'allure général des spectres est identique quel que soit le nombre de lavages. Seuls les signaux caractéristiques de la gibbsite et de la bayerite sont observés, la quantité de bayerite présente dans l'échantillon ne variant pas au cours des lavages. Aucune autre espèce n'est détectée (nitrate, carbonate...) ni aucune autre phase de type hydroxyde d'aluminium (ions aluminate ou hydroxyde amorphe par exemple). Les positions et les intensités relatives des différents pics sont similaires pour les quatre échantillons. Cependant, sur le spectre de l'échantillon correspondant au nombre maximum de lavages, la position de la bande centrée sur 3442 cm^{-1} est sensiblement déplacée vers les plus hauts nombre d'onde et son intensité relative est légèrement plus grande. La position de cette bande dépend en particulier de l'intensité du pic situé à 3459 cm^{-1} relatif à l'eau adsorbée sur les sites des faces latérales (cf. chapitre III). La position de la bande est également susceptible de fluctuer en fonction de la quantité d'eau présente dans l'échantillon (bande très large autour de 3300 cm^{-1} déformant le signal). Dans notre cas, le déplacement en nombre d'onde n'est pas suffisamment significatif pour pouvoir être attribué sans ambiguïté à une variation structurale ou chimique des hydroxyles des sites de surface.

Par ailleurs, une analyse complémentaire de la composition chimique de la surface par XPS de ces échantillons confirme la seule présence d'hydroxyde d'aluminium (Figure F. 5). Un faible signal de sodium est cependant détecté sur le spectre de l'échantillon lavé deux fois, ainsi qu'un pied dans le signal de l'aluminium à plus basse énergie (autour de 72 eV), qui pourrait correspondre à de l'aluminium métallique ou partiellement oxydé. En effet, le dosage de l'aluminium présent en solution au cours des lavages (Figure F. 2) a montré que celui-ci était encore présent au deuxième lavage en quantité non négligeable (167 mg/L soit $6,2 \cdot 10^{-3}$ M). Il ne paraît pas possible que les ions aluminate sont adsorbés en surface de la gibbsite, car à ce stade des lavages, celle-ci est encore chargée très négativement (pH proche 12) et donc l'adsorption d'un anion sur la surface du solide en suspension est très improbable. On peut alors supposer que ce signal provient d'ions aluminate déposés et re-concentrés en surface pendant l'étape de séchage, ou qu'il s'agit de particules d'aluminium métallique n'ayant pas réagi ou partiellement oxydées.

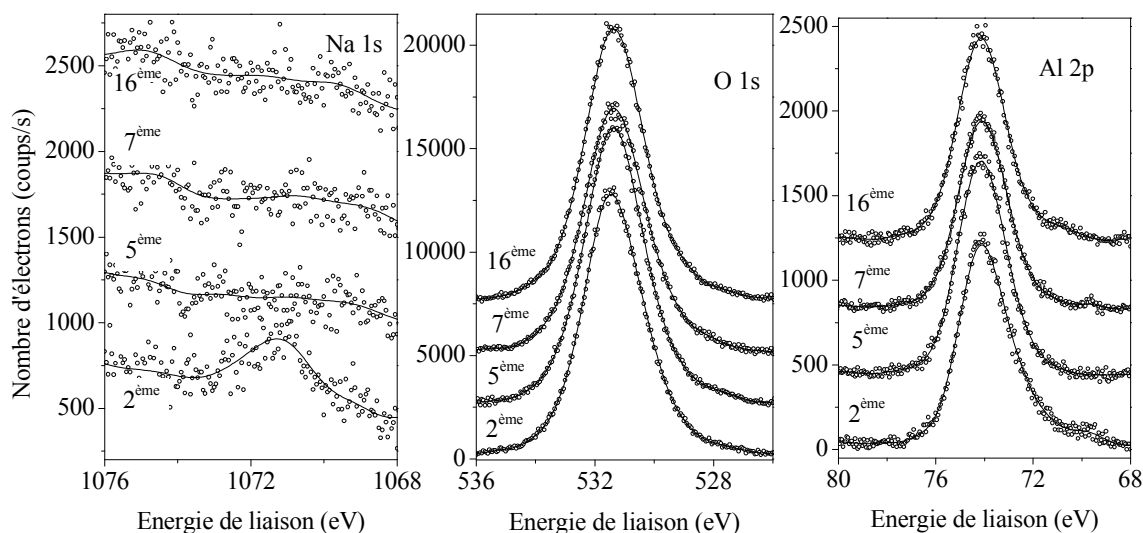


Figure F. 5 : spectres XPS de la gibbsite en fonction du nombre de lavages acides. Les spectres sont décalés arbitrairement pour une meilleure lisibilité.

Ainsi, la succession de lavages en milieu acidifié permet l'élimination d'espèces chimiques autres que la gibbsite (et la bayerite), telles que sodium, aluminate, ... provenant de la solution sursaturée utilisée pour la cristallisation. Cependant, ces lavages n'assurent pas le contrôle du taux de protonation de la surface. C'est donc pour s'affranchir de ce dernier paramètre que les échantillons sont placés dans une cellule de dialyse à la suite de la série de lavages en milieu acidifié.

F.3.2. Dialyse

Dès le premier point, la conductivité dans la cellule est faible : $4,5 \mu\text{S}/\text{cm}$, contre $70 \mu\text{S}/\text{cm}$ pour une suspension lavée une seule fois (Figure F. 6). Ce résultat confirme l'efficacité des cycles de lavages en milieu acidifié pour le "nettoyage" de la surface de l'échantillon. Par la suite, la conductivité diminue très rapidement et se stabilise après quelques jours autour d'une valeur d'environ $1,2 \mu\text{S}/\text{cm}$. Les échantillons ainsi préparés sont stockés sous forme de suspension dans des flacons en plastique (PP) hermétiquement fermés.

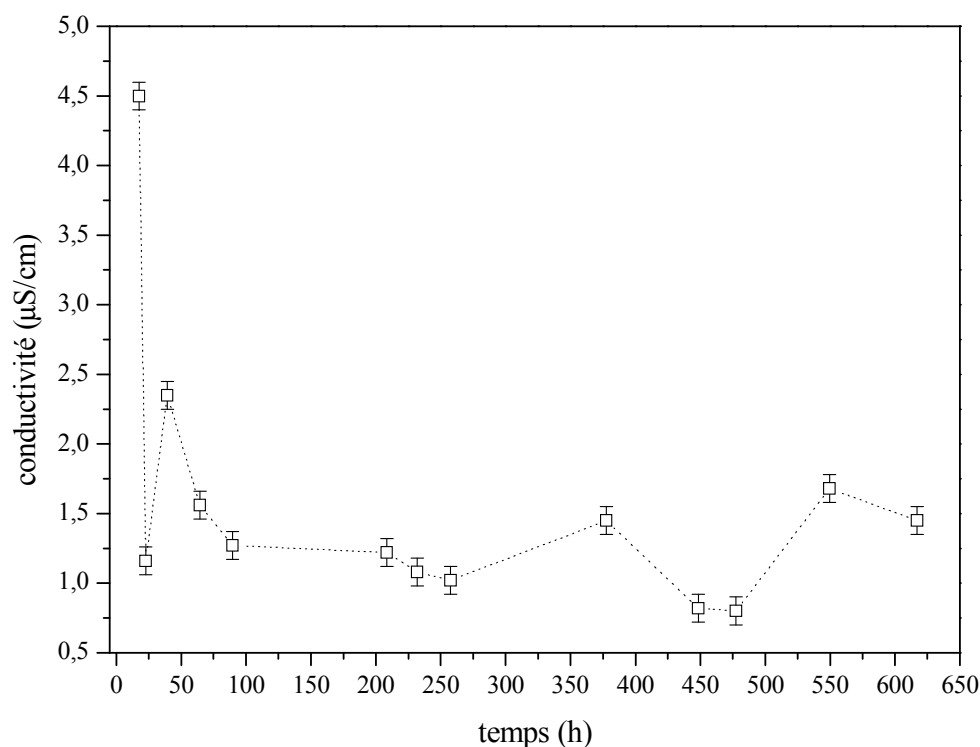


Figure F. 6 : évolution de la conductivité de l'eau dans la cellule de dialyse en fonction du temps. Conductivité de l'eau Milli-Q $\geq 0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$.

La structure et la composition chimique du solide et de sa surface après dialyse sont également vérifiées par spectrométrie infrarouge (Figure F. 7) et XPS (Figure F. 8). Aucun changement significatif (position et nombre de pics, % de bayerite) n'est observé sur les spectres infrarouge par rapport au spectre des échantillons de gibbsite séchés après les cycles de lavages en milieu acidifié.

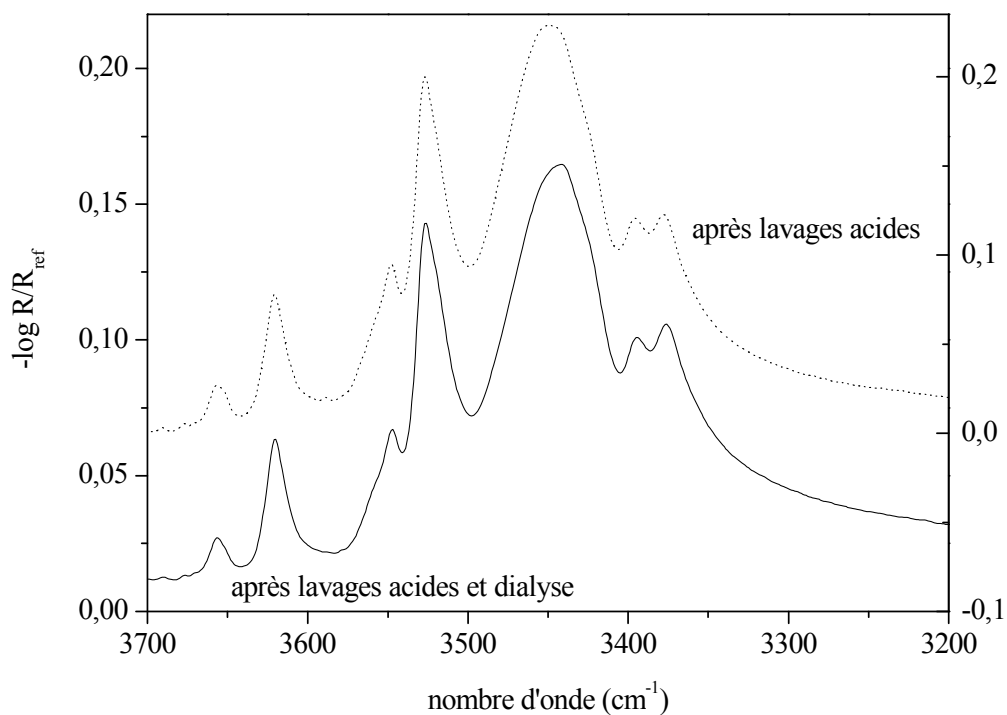


Figure F. 7 : spectre infrarouge d'un échantillon de gibbsite de type G21 après dialyse et séchage à l'étuve (1 nuit à 50°C).

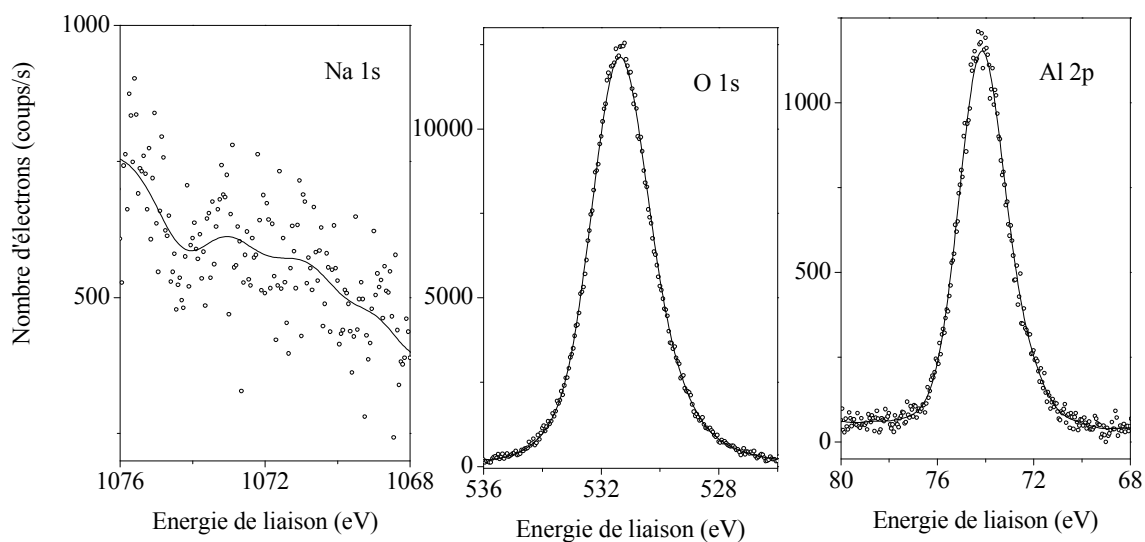


Figure F. 8 : spectres XPS de la gibbsite après dialyse.

Les spectres XPS confirment cette observation : ils ne présentent que les signaux correspondant à ceux d'un hydroxyde d'aluminium. Aucun autre élément n'est détecté. Par ailleurs, le pH des suspensions de gibbsite après dialyse est proche de 7, cette valeur étant bien reproductible d'un échantillon à l'autre. Il semble ainsi que la dialyse permet également un certain contrôle du taux de sites protonés ou hydroxylés.

F.4. Conclusion

Afin d'étudier par la suite les propriétés physico-chimiques de l'interface gibbsite – solution aqueuse, il est nécessaire de disposer d'échantillons dont on connaît et dont on maîtrise parfaitement les différentes caractéristiques : taille, morphologie, structure et composition du solide et de sa surface. Le contrôle de l'échantillon permet ainsi de maîtriser et reproduire l'état initial de la suspension, donc de l'interface, en terme de charge et de composition chimique.

Afin de contrôler l'état chimique initial de la surface (taux de protonation, absence de contre-ions), un protocole de conditionnement des échantillons de gibbsite par lavages en milieu acidifié ($\text{pH} = 4$) et dialyse est mis en place. Aucun ion n'est détecté dans la suspension ou en surface à la fin du cycle de lavages. La structure du volume n'est pas modifiée lors des différentes étapes du protocole. De plus, la dialyse semble assurer un certain contrôle du taux de protonation de la surface. Ainsi, le contrôle du solide lors de sa préparation et de son conditionnement assure une bonne maîtrise et donc reproductibilité des propriétés physico-chimiques de la gibbsite d'un échantillon à l'autre.

Afin de contrôler l'état chimique initial de la surface (taux de protonation, absence de contre-ions), un protocole de conditionnement des échantillons de gibbsite par lavages en milieu acidifié ($\text{pH} = 4$) et dialyse est mis en place. Aucun ion n'est détecté dans la suspension ou en surface à la fin du cycle de lavages et la structure du volume n'est pas modifiée lors des différentes étapes du protocole. De plus, la dialyse semble assurer un certain contrôle du taux de protonation de la surface. Ainsi, le contrôle du solide lors de sa préparation et de son conditionnement assure une très bonne maîtrise et donc reproductibilité des propriétés physico-chimiques de la gibbsite d'un échantillon à l'autre.

De la prise en compte des hétérogénéités morphologiques et structurales vers l'interprétation de la réactivité globale d'un hydroxyde d'aluminium

Les interfaces (hydr)oxyde minéral – milieu aqueux sont des éléments-clés des réactions se déroulant dans les milieux naturels. Le comportement macroscopique des particules en suspension (tel que la charge de surface ou des processus de sorption) est dépendant de mécanismes locaux se déroulant à l'interface (hydr)oxyde minéral-milieu aqueux. La gibbsite $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ cristallise sous forme hexagonale plate et présente une anisotropie de sites de surface en fonction des faces cristallines exposées. L'hétérogénéité morphologique de l'échantillon (distribution en taille des particules, facteur de forme) est caractérisée par une analyse statistique fondée sur l'étude d'images de Microscopie à Force Atomique et de Microscopie Electronique à Balayage par comparaison à des isothermes d'adsorption au krypton. La structure et l'environnement chimique des OH en volume et en surface (longueurs de liaison, orientations, interactions entre groupements) est déterminée par l'analyse approfondie de spectres de vibration infrarouge (réflexion diffuse d'échantillons deutérés, ATR de suspensions *in situ*) et Raman (rétrodiffusion sur monocristal). Le rôle des hétérogénéités morphologiques et structurales des particules de gibbsite dans la réactivité à l'interface est mis en évidence vis-à-vis des espèces protons et hydroxyles (titrages potentiométriques) et de l'ion sulfate (sorption suivie par spectrométries de vibration *in situ*).