



HAL
open science

Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution

Gaëlle M. Roger

► **To cite this version:**

Gaëlle M. Roger. Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT: . tel-00531539

HAL Id: tel-00531539

<https://theses.hal.science/tel-00531539>

Submitted on 3 Nov 2010

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

spécialité **Chimie Physique et Chimie Analytique**

présentée par **Gaëlle ROGER**

pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Structure et dynamique de substances humiques et
polyélectrolytes modèles en solution**

soutenue le **21 septembre 2010** devant le jury composé de :

M. Jean AUPIAIS *Rapporteur*
M. Serge STOLL *Rapporteur*
M. Ghislain DE MARSILY *Examineur*
M. Scott ALTMANN *Examineur*
M. Pierre TURQ *Directeur de thèse*
M. Serge DURAND-VIDAL *Codirecteur de thèse*

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire PECSA (Physico-chimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques) de l'Université Pierre et Marie Curie sous la direction Pierre Turq et la codirection de Serge Durand-Vidal. Je tiens à les remercier de m'avoir, très tôt, fait confiance : en réalité dès la fin de mon DEUG à l'occasion d'un stage d'été.

Je remercie vivement Jean Aupiais et Serge Stoll d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs. Cette thèse s'inscrit dans le cadre des recherches menées à l'Andra (Agence nationale de gestions des déchets radioactifs), je souhaite donc remercier Scott Altman pour m'y avoir associée mais également pour sa présence en tant qu'examineur dans mon jury. Enfin je tiens à exprimer ma gratitude envers M. de Marsily de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens ensuite à remercier Pierre Turq pour s'être soucié très tôt de l'après thèse et pour avoir apporté une dimension humaine et relationnelle à ce projet de recherche. C'est parfois plus difficile à comprendre que la science !

Mon encadrement quotidien a été assuré par Serge Durand-Vidal, je le remercie de m'avoir initiée à l'instrumentation sur les colloïdes nanométriques, de toujours s'être préoccupé de la valorisation de mes résultats et d'avoir répondu à mes nombreuses questions. Je le remercie également pour m'avoir impliquée dans le projet de recherche bilatéral avec la Slovénie, ce fut une expérience enrichissante. J'ai aussi maintenant hérité de sa capacité de "marabouter" les ordinateurs, mais je ne sais pas si je tiens à le remercier pour cela (!).

Je tiens bien sûr à remercier Olivier Bernard pour avoir entre autres eu la patience de m'expliquer la théorie MSA-transport pendant ces trois années et je remercie également Guillaume Mériguet pour les simulations Monte-Carlo et aussi pour tous les "dépannages" et "éclaircissements" bien utiles durant cette thèse aussi bien sur la théorie que les expériences. Je les remercie tous les deux pour leur disponibilité.

Parmi tous ces hommes, je n'oublie pas bien sûr, les "filles" : Virginie Marry pour son aide pour le monitorat, Emmanuelle Dubois pour son sens des réalités inébranlable et qui n'a pas son pareil pour remettre les idées dans le bon ordre voire déshadokiser les raisonnements ! Et bien sûr Marie Jardat pour son aide à la fois en enseignement et sur le plan informatique et programmation.

Je tiens également à remercier Denise Krulic pour son aide précieuse pour la Square Wave Voltammetry ainsi que Véronique Peyre pour la diffusion de lumière.

Je tiens à remercier mes voisins de la salle des "esclaves" pour m'avoir supportée pendant ces trois années (par ordre chronologique : Olivier Benzerara, Benjamin Rotenberg, Vincent Dahirel, John Molina, Alexandru Botan et Sami Tazi).

Je ne pourrais pas terminer ces remerciements sans une pensée spéciale pour Augusta pour sa bonne humeur et son enthousiasme dès le matin !

Ce travail n'aurait pas été ce qu'il est sans toutes les "petites mains" (stagiaires) qui y ont contribué. Merci donc à Alice, Aurore, Claire, Aurélie, Noëlie, Lorraine, Charline et Thibault.

Enfin merci également à Christian Simon, Mathieu Salanne, Jean Chevalet, Magali Duvail, Guillaume Batôt. et François Dardoize ainsi qu'à tous les membres du laboratoire que je n'ai pas cité pour leur gentillesse et cette ambiance chaleureuse et que je quitte à regret. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers Lise Michelot et Brigitte Carrez pour leur aide logistique au quotidien.

Enfin, bien sûr une dernière pensée pour ma famille qui m'a soutenu durant ces trois années mais se demandait aussi parfois ce que je pouvais bien faire derrière ces murs....et merci à tous mes amis pour toutes les sorties et voyages qui ont également contribué à la richesse de ces trois ans.

Resumé

Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution

Dans le cadre de l'étude de faisabilité d'un site de stockage de déchets radioactifs, nous nous sommes intéressés au rôle de la matière organique naturelle altérée dans le transport éventuel de radionucléides dans l'environnement. Nous nous sommes plus attachés à la détermination des propriétés électrocinétiques de ces substances humiques dans différentes conditions expérimentales plutôt qu'à la description des réactions de spéciations déjà largement discutées dans la littérature. Pour cela, nous avons choisi de déterminer la taille et la charge de ces substances humiques à l'aide d'une méthode originale : la conductimétrie haute précision. Cette technique associée à une théorie du transport adaptée permet de décrire la mobilité d'espèces chargées en solution en prenant en compte les interactions de paires.

Après avoir contribué au développement de cette théorie, nous l'avons utilisée afin de déterminer les propriétés électrocinétiques des substances humiques et d'un polyélectrolyte de référence dans différentes conditions de pH et de force ionique. Tous ces résultats obtenus par conductimétrie ont été corrélés avec d'autres méthodes expérimentales et théoriques : la microscopie à force atomique, la diffusion de lumière dynamique, la zétamétrie laser et les simulations Monte-Carlo.

Les résultats obtenus confirment les hypothèses généralement admises selon lesquelles, les substances humiques sont des petites entités nanométriques ayant des propriétés complexantes vis à vis des cations et sont susceptibles de s'agréger pour former des structures supramoléculaires. L'effet des différents ions présents dans l'environnement (notamment sodium, calcium et magnésium) a été analysé. De plus, la complexation de l'euprium – considéré comme un bon analogue de l'américium 241 – a également été étudiée.

Abstract

Structure and dynamic of humic substances and model polyelectrolytes in solution

In the frame of a study about the feasibility of an underground storage of radioactive wastes, we focused on the role of degraded natural organic matter in the eventual transport of radionuclides in the environment. We are more interested by the determination of electrokinetic properties of these humic substances rather than the description of speciation reaction already widely discussed in the literature. We chose to determine the size and the charge of these humic substances thanks to an original method : high precision conductimetry. This technique, associated to a suited transport theory, allows to describe the mobility of charged species in solution when taking into account the pairs interactions.

We have participated in the development of this transport theory and we use it in order to determine the size and the charge of humic substances and a reference polyelectrolyte in different conditions of pH and ionic strength. All these experimental results obtained by conductimetry were correlated with other experimental and theoretical methods : Atomic Force Microscopy, dynamic light scattering, laser zetametry and Monte-Carlo simulations.

The obtained results confirm the generally admitted idea that humic substances are nanometric entities having complexing properties towards cations and that can aggregate to form supramolecular structures. The effect of the ions present in the environment (sodium, calcium, magnesium) has been investigated. Finally the complexation of europium – which is considered as a good analogue of americium 241 – has also been analysed by square wave voltammetry.

Table des matières

1	Introduction	19
1.1	Le contexte	19
1.1.1	La gestion des déchets radioactifs	19
1.1.2	Le stockage géologique	20
1.2	La Matière Organique Naturelle (MON)	23
1.2.1	Origine et composition	23
1.2.2	Cas du Callovo-Oxfordien	24
1.2.3	Propriétés physico-chimiques des substances humiques	26
1.3	Problématique	28
1.3.1	Mobilité dans les sols	28
1.3.2	Composés étudiés	29
1.3.3	But de la thèse et plan du manuscrit	31
2	Méthodes expérimentales et modèles numériques	35
2.1	Suspensions colloïdales	36
2.1.1	Généralités	36
2.1.2	Forces présentes en solution	36
2.2	Notions préliminaires	38
2.2.1	Notion liées aux charges	38
2.2.2	Notion de potentiel zêta	42
2.3	Présentation des méthodes	43
2.3.1	Conductimétrie	44
2.3.2	Microscopie à force atomique (AFM)	47
2.3.3	Diffusion dynamique de la lumière	49
2.3.4	Zêtamétrie laser	52
2.3.5	Voltampérométrie à signaux carrés de potentiel (SWV : Square Wave Voltammetry)	53

TABLE DES MATIÈRES

2.3.6	Simulations Monte-Carlo	55
3	Présentation et validation de la théorie MSA-transport (Mean Spherical Approximation)	57
3.1	Introduction : Intérêt de la conductimétrie	58
3.2	Expression de la conductivité électrique dans le cadre de la théorie MSA-transport	59
3.2.1	Historique	59
3.2.2	Présentation de la théorie MSA-transport	60
3.2.3	Expression de la correction de relaxation électrostatique	62
3.2.4	Evaluation de la correction hydrodynamique	64
3.3	Validation de la méthode : étude d'électrolytes composés d'ions simples	65
3.3.1	Protocole expérimental	65
3.3.2	Détermination du rayon d'espèces simples pour des électrolytes binaires	66
3.3.3	Cas de trois espèces simples en solution	67
3.3.4	Cas d'un mélange de quatre espèces ioniques simples	68
3.4	Application de la théorie MSA-transport à l'étude d'un tensioactif	70
3.4.1	Présentation du système micellaire : le chlorure de tétradécyltriméthylammonium	70
3.4.2	Application de la théorie MSA-transport	72
3.4.3	Cas des tensioactifs avec des chaînes plus courtes : DeTACl et DTACl .	75
3.5	Conclusion	75
4	Evolution de la taille et de la charge effective de substances humiques et de polymères modèles en fonction du pH	77
4.1	Introduction	77
4.2	Partie expérimentale	80
4.2.1	Composés étudiés	80
4.2.2	Méthodes expérimentales	80
4.3	Résultats et discussion	83
4.3.1	Conductimétrie	83
4.3.2	Diffusion de lumière Dynamique	87
4.3.3	Microscopie à force atomique	88
4.4	Conclusion	90
5	Influence de la force ionique et des cations multivalents sur les substances humiques	93
5.1	Introduction	94

TABLE DES MATIÈRES

5.2	Effets de la force ionique sur les propriétés électrocinétiques des substances humiques	96
5.2.1	Protocole d'étude	96
5.2.2	Résultats et discussion	99
5.3	Etude de la complexation des ions Eu(III)	111
5.3.1	Etude la la complexation des cations Eu(III) avec les SH par Voltampérométrie à signaux carrés de potentiel (SWV)	111
5.3.2	Résultats	112
5.4	Conclusion	116
6	Conclusion générale	117
A	Conductivité des électrolytes binaires	121
B	Publication : Interprétation de résultats de conductimétrie entre 5 et 45°C pour trois systèmes micellaires	127
C	Publication : Caractérisation de substances humiques et d'un acide polyacrylique : une étude par conductimétrie haute précision	139
D	Histogramme de la répartition en taille des acides fulviques (SRAF)	147
E	Comparaison de l'évolution de la charge effective de l'acide polyacrylique (PAA), des acides fulviques (AF) et de la Matière organique naturelle (MON) et de leurs potentiels zêta respectifs	149
F	Précipitation des acides humiques	155
G	Liste des abréviations	157

Table des figures

1.1	Laboratoire souterrain de Meuse/Haute Marne ©Andra [1]	21
1.2	Galerie d'accès et alvéole de stockage des colis de déchets de haute activité ©Andra [1]	22
1.3	Schéma de la structure multi-échelles des argiles [2]	25
1.4	Composition de la MON et dégradation alcaline	27
1.5	Structure supposée d'une substance humique	28
1.6	Formule de l'acide polyacrylique	30
2.1	Modèle de Gouy-Chapman-Stern	41
2.2	Circuit électrique équivalent à la cellule de conductimétrie	45
2.3	a) Cellule de conductimétrie, b) Electrodes de la cellule	46
2.4	Cliché du support de pointe	48
2.5	Schéma du système optique de l'AFM	49
2.6	Schéma de l'appareil de mesure. Une source lumineuse (laser He-Ne) envoie un faisceau qui traverse l'échantillon. Celui-ci diffuse la lumière dans toutes les directions. Un détecteur est placé à un angle Θ précis pour mesurer l'intensité lumineuse diffusée. ©Malvern	50
2.7	Schéma du potentiel imposé à l'électrode de travail pour la voltampérométrie à signaux carrés de potentiel	54
3.1	Représentation de la force de relaxation	61
3.2	Influence du mouvement d'une particule par l'intermédiaire du solvant : représentation de la force hydrodynamique	61
3.3	Conductivité électrique molaire d'un mélange NaCl/MgCl₂ à 298 K pour $X_{Na}=0,75$ 68	
3.4	Conductivité électrique molaire d'un mélange LiCl, KCl et NaCl à 298 K. Concentrations initiales de 0,118 mol/L en LiCl, 0,142 mol/L en KCl et 0,252 mol/L en NaCl	69

TABLE DES FIGURES

3.5	Conductivité électrique molaire d'un mélange KBr et MgCl₂ à 298 K. Concentrations initiales : 0,419 mol/L de KBr et 0,195 mol/L de MgCl₂	71
3.6	Conductivité électrique molaire d'un solution de TTACl à 298 K et en fonction de la racine de la concentration totale en tensioactif.	73
4.1	Conductivité électrique d'une solution d'AH Aldrich purifiés à pH=10 et à 298 K en fonction de la concentration massique en AH.	83
4.2	Conductivité électrique d'une solution de PAA 5100 à pH=10 et à 298 K en fonction de la concentration massique en PAA	85
4.3	Cliché AFM d'AH Aldrich à pH 8	89
4.4	Cliché AFM d'AH Aldrich à pH 10	89
4.5	Cliché AFM d'AH Aldrich à pH 12	90
4.6	Histogramme de la répartition des tailles des AH Aldrich mesurées par AFM	91
5.1	$g(r)$ (gauche) et $N(r)$ (droite) correspondants aux interactions de paire entre a) AH et Na⁺, b) AH et Ca²⁺, c) AH et Cl⁻	101
5.2	Charge effective d'un acide humique ayant un rayon de 11 Å et une charge structurale de -40e en fonction de la distance par rapport au centre du colloïde. Concentration massique en AH de 0,3 g/L dans CaCl₂ à 3,3.10⁻³ mol/L	102
5.3	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en AH (g/L) dans une solution de NaCl 10⁻² mol/L	104
5.4	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en AH (g/L) dans une solution de CaCl₂ à 3,3.10⁻³ mol/L	104
5.5	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en AH (g/L) dans une solution de MgCl₂ à 3,3.10⁻³ mol/L	105
5.6	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en AH (g/L) dans une solution de MgSO₄ à 2,5.10⁻³ mol/L	105

TABLE DES FIGURES

5.7	Variation du nombre d'ions Na⁺ (triangles rouges) et Ca²⁺ (cercles verts) condensés autour d'une particule d'acide humique	107
5.8	Variation du potentiel zêta en mV pour le PAA 5100 (losanges bleus), les acides humiques de la Suwannee River (carrés rouges), les acides fulviques (triangles verts) et la matière organique naturelle de la Suwannee River (ronds violets) dans une solution de NaCl à 10⁻² mol/L	108
5.9	Variation du potentiel zêta en mV pour le PAA 5100 (losanges bleus), les acides humiques de la Suwannee River (carrés rouges), les acides fulviques (triangles verts) et la matière organique naturelle de la Suwannee River (ronds violets) dans une solution de CaCl₂ à 3,310⁻³ mol/L	109
5.10	Conductivité spécifique à 25°C d'une solution de PAA 5100 dans une solution de CaCl₂ à 3,310⁻³ mol/L en fonction de la concentration massique en PAA. Les résultats expérimentaux sont représentés par des cercles rouges, la théorie MSA-transport par une ligne noire continue.	110
5.11	Voltammogrammes en SWV de d'EuCl₃ 10⁻³ mol/L : dans NaCl 0,09 mol/L (courbe noire), en présence d'acides humiques à 0,5 g/L et dans NaCl 0,09 mol/L (rouge) ou d'acides fulviques à 0,5 g/L dans NaCl 0,09 mol/L (vert).	114
5.12	Voltammogrammes en SWV de d'EuCl₃ 10⁻³ mol/L : dans l'eau du COx (I=0,09 mol/L) (courbe noire), en présence d'acides humiques à 0,5 g/L et dans l'eau du COx (rouge) ou d'acides fulviques à 0,5 g/L dans l'eau du COx (vert).	115
A.1	Conductivité électrique molaire d'une solution électrolytique de LiCl à 298 K en fonction de la concentration : points expérimentaux (cercles rouges), calculs MSA-transport (ligne noire)	122
A.2	Conductivité électrique molaire d'une solution électrolytique de NaCl à 298 K en fonction de la concentration : points expérimentaux (cercles rouges), calculs MSA-transport (ligne noire)	123
A.3	Conductivité électrique molaire d'une solution électrolytique de KCl à 298 K en fonction de la concentration : points expérimentaux (cercles rouges), calculs MSA-transport (ligne noire)	124
A.4	Conductivité électrique molaire d'une solution électrolytique de KBr à 298 K en fonction de la concentration : points expérimentaux (cercles rouges), calculs MSA-transport (ligne noire)	125

TABLE DES FIGURES

A.5	Conductivité électrique molaire d'une solution électrolytique de MgCl_2 à 298 K en fonction de la concentration : points expérimentaux (cercles rouges), calculs MSA-transport (ligne noire)	126
D.1	Histogrammes de la répartition des tailles mesurées par AFM des AH Aldrich, et des AF de l'IHSS à pH=8	147
E.1	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en PAA (g/L) dans une solution de NaCl à 10^{-2} mol/L	150
E.2	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en PAA (g/L) dans une solution de CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L	150
E.3	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en PAA (g/L) dans une solution de MgCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L	151
E.4	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en PAA (g/L) dans une solution de MgSO_4 à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	151
E.5	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en AF (g/L) dans une solution de NaCl à 10^{-2} mol/L	152
E.6	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en FA (g/L) dans une solution de CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L	152
E.7	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en MON (g/L) dans une solution de NaCl à 10^{-2} mol/L	153

TABLE DES FIGURES

E.8	Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en MON (g/L) dans une solution de CaCl ₂ à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L	153
F.1	Photos des différents échantillons d'AH	155

Liste des tableaux

3.1	Valeurs des rayons et des coefficients de diffusion à dilution infinie des différentes espèces	66
3.2	Valeurs du coefficient de diffusion du monomère à dilution infinie, de la charge apparente de la micelle, du degré de dissociation, et du coefficient AARD en fonction de la température	74
4.1	Valeurs des diamètres et charges effectives de AH Aldrich purifiés. ^a Ref. [3], ^b Ref. [4]	84
4.2	Valeurs des diamètres et charges effectives du PAA 5100 en fonction du pH . .	86
4.3	Valeurs des diamètres et charges effectives des acides fulviques, ^a Ref. [5], ^c Ref. [6]	86
5.1	Valeurs des rayons des différentes espèces	97

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1	Le contexte	19
1.1.1	La gestion des déchets radioactifs	19
1.1.2	Le stockage géologique	20
1.2	La Matière Organique Naturelle (MON)	23
1.2.1	Origine et composition	23
1.2.2	Cas du Callovo-Oxfordien	24
	L'argilite du Callovo-Oxfordien	24
	Composition de la MON et dégradation alcaline	25
1.2.3	Propriétés physico-chimiques des substances humiques	26
1.3	Problématique	28
1.3.1	Mobilité dans les sols	28
1.3.2	Composés étudiés	29
	L'acide polyacrylique (PAA)	29
	Les acides humiques (HA)	30
	Les acides fulviques (FA) et la Matière Organique Naturelle (MON)	31
1.3.3	But de la thèse et plan du manuscrit	31

1.1 Le contexte

1.1.1 La gestion des déchets radioactifs

L'utilisation des propriétés radioactives de certains éléments chimiques dans de nombreux secteurs (électronucléaire, recherche, défense, médical, etc.) engendre chaque année la produc-

tion de déchets radioactifs divers. En France, la gestion de ces déchets nucléaires est assurée par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). Cette agence a été créée en 1991 par la loi n°91-1381 (dite "Loi Bataille" du nom de son rapporteur) et ses missions ont été complétées par la loi programme n° 2006-739. L'Andra doit, entre autres, veiller à :

- Concevoir, implanter et assurer la gestion des centres d'entreposage ou de stockage de déchets radioactifs compte tenu des perspectives à long terme de production et de gestion de ces déchets et effectuer à ces fins toutes les études nécessaires

- Conduire les recherches et les études sur l'entreposage et sur le stockage réversible en profondeur des déchets de haute et de moyenne activité¹ et à vie² longue.

Mon travail de thèse s'inscrit dans ce dernier point. Les déchets à Haute Activité et à Vie Longue (HAVL) proviennent pour l'essentiel de l'industrie électronucléaire, ils correspondent aux éléments radioactifs non valorisables issus du retraitement des combustibles usés. Ils contiennent des produits de fission (ex : césium 134 et 137, strontium 90) et des actinides mineurs³ (ex : neptunium 237, américium 241 et curium 244). Ils représentent environ 2% du volume total des déchets radioactifs français mais près de 95% de la radioactivité. Ils devraient représenter un volume de 5.060 m³ en 2030.

Dans le cadre de la loi de programme du 28 juin 2006, l'Andra étudie un concept de stockage à environ 500 mètres de profondeur pour ces déchets. Les études sont menées en vue de la mise en service d'un centre de stockage à l'horizon 2025 sous réserve de son autorisation par les autorités. En 2012 aura lieu la remise du dossier de présentation du projet de stockage profond à la Commission nationale du débat public. Le débat à proprement parler se tiendra en 2013 et permettra de décider en particulier des conditions de réversibilité et bien sûr du choix final du site d'implantation. Sous réserve de l'acceptation du projet de loi, la construction du centre de stockage devrait commencer en 2017 pour être opérationnel en 2025.

1.1.2 Le stockage géologique

Entre 1994 et 1996, des travaux de reconnaissance ont été menés sur trois différents sites susceptibles d'accueillir un site de stockage géologique : un site granitique dans la Vienne, et deux sites argileux : dans le Gard et au niveau de la région Meuse/Haute-Marne. Bien que le sol granitique présente un intérêt pour le stockage, il subsiste toutefois une grande incertitude sur l'existence de sites avec un granit ne présentant pas une trop grande densité de fractures, ce qui

¹Activité radioactive : nombre de désintégrations par unité de temps

²Période radioactive (ou demi-vie) : temps au bout duquel une certaine quantité d'un élément donné perd la moitié de son activité. La demi-vie du neptunium 237 est de 2 millions d'années.

³Actinides mineurs : se dit des éléments actinides (radioéléments naturels ou artificiels, de numéro atomique compris entre 89 et 103) autres que l'uranium, le plutonium et le thorium.

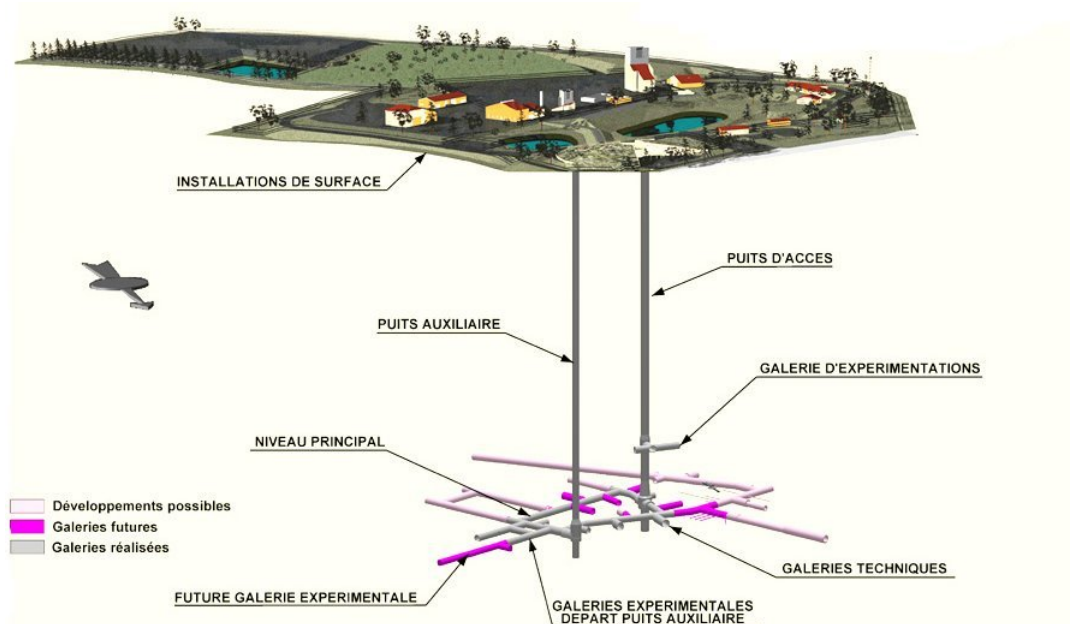


FIG. 1.1 – Laboratoire souterrain de Meuse/Haute Marne ©Andra [1]

contraindrait trop fortement les architectures d'un stockage [7].

Les sites argileux présentent l'avantage d'avoir une très faible perméabilité et une grande stabilité. De plus, les argiles sont un matériau "gonflant"⁴, ce qui permet de limiter le nombre de fractures présentes dans le sol (en particulier par rapport au granit). La couche argileuse du Callovo-Oxfordien dans la Meuse/Haute-Marne est plus homogène et plus épaisse que la couche présente dans le Gard. La zone est également moins sismique.

Cette formation de Meuse/Haute-Marne, située à l'Est du bassin parisien et appelée Callovo-Oxfordien⁵ (COx) est située entre 420 et 550 m de profondeur. Pour en étudier les propriétés, un laboratoire souterrain a été construit sur le site de Bures dans la Meuse (Fig. 1.1).

L'objectif de ce laboratoire d'études est de compléter les données déjà acquises sur les caractéristiques de la roche argileuse (argilite) et d'étudier la réponse de la roche aux perturbations induites par le stockage.

Dans le cadre du stockage géologique, les déchets HAVL sont tout d'abord fondus pour former une matrice vitreuse. Ces colis émettent une chaleur trop importante pour être stockés en profondeur dès qu'ils sont produits. Ils sont donc tout d'abord mis à refroidir en piscine : un

⁴Les argiles peuvent gonfler et occuper un volume bien supérieur à leur volume initial. Ce gonflement se fait par augmentation du nombre de couches d'eau entre les feuillets.

⁵Le Callovo-Oxfordien est une couche argileuse faisant partie du jurassique supérieur : il est âgé d'environ 150 millions d'années.

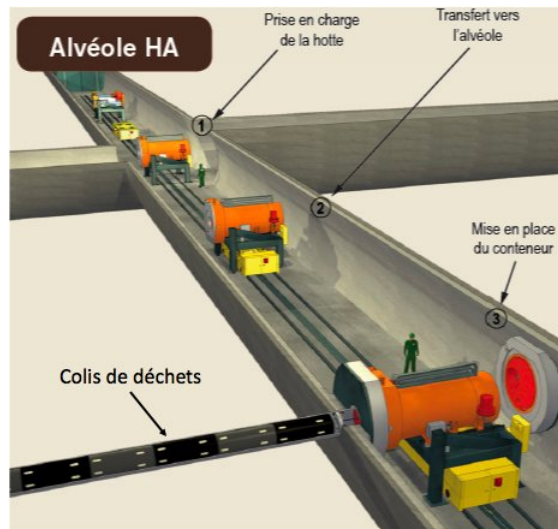


FIG. 1.2 – Galerie d'accès et alvéole de stockage des colis de déchets de haute activité
©Andra [1]

délai d'attente de 60 ans minimum, pouvant aller jusqu'à une centaine d'années est requis avant leur stockage. La matrice vitreuse est placée dans un fût en acier puis dans un sur-conteneur. Les colis seront ensuite placés dans les alvéoles des galeries en béton (Fig. 1.2).

Dans ce concept de stockage à barrières multiples, le milieu géologique constitue la dernière barrière. Chacune d'elles contribue à éviter la dispersion des matières radioactives dans l'environnement pour une durée en principe suffisante à la décroissance de la majeure partie de la radioactivité. De plus, les radioéléments présents seront toujours chimiquement toxiques même après leur cycle de désintégration radioactif. En particulier, le milieu géologique doit garantir le confinement à long terme (supérieur à 100 000 ans). Cependant, on peut noter que la loi de programme de 2006 prévoit que l'installation devra être réversible pendant une durée d'au moins 100 ans. Par ailleurs, les alvéoles de stockage seront construites progressivement. La conception de l'installation prend en compte la possibilité de modifier les concepts de stockage au fur et à mesure des progrès techniques et/ou scientifiques. Enfin, la gestion réversible du stockage impliquera la mise en place de dispositifs d'observation et de suivi des ouvrages souterrains.

Comme on l'a vu, dans ce concept de stockage souterrain, le milieu géologique constitue la dernière barrière à la propagation éventuelle des radioéléments. La connaissance de la composition de ce milieu géologique est primordiale pour anticiper le transport des polluants dans le Callovo-Oxfordien.

La présence et la dissémination de nombreux polluants dans le sol est un problème de grande importance. Il est connu que la matière organique naturelle (MON) présente dans les sols joue

un rôle important dans la mobilité de ces cations dans le sol [8, 9, 10, 11, 12, 13].

1.2 La Matière Organique Naturelle (MON)

1.2.1 Origine et composition

L'immense majorité (99,95 %) du carbone terrestre non-vivant est contenu dans les roches sédimentaires. Le carbone restant (0,05 % soit $4 \cdot 10^{13}$ tonnes) est présent dans la biosphère : 90 % sous forme de carbonates dans les océans et environ 9 % sous forme organique [14, 15]. Le terme de matière organique est normalement utilisé pour désigner l'ensemble des matières organiques d'un écosystème naturel autre que les organismes vivants et les composés d'origine humaine [16]. Elles sont principalement issues de la décomposition des végétaux, des animaux et des micro-organismes. La MON possède donc une grande variété de composition et donc de propriétés selon le milieu naturel où elle se situe. Le terme organique fait ici référence aux composés carbonés et hydrocarbonés composés principalement d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et parfois azote.

Les constituants de la MON ne sont, à ce jour, toujours pas structurellement identifiés. Etant donné la diversité des processus de synthèse et de dégradation naturels, le nombre de constituants de ce mélange est très important et non déterminable. Il est donc difficile d'en donner une description précise ou une structure définie. La plupart des constituants de la MON sont définis grâce à des critères de solubilité. Ces critères seront présentés en détail par la suite.

On peut noter qu'une partie de la MON est présente sous forme dissoute (Matière Organique Dissoute : MOD) dans l'eau. Les eaux naturelles contiennent une grande variété de molécules organiques solubles qui peuvent être classés en deux grandes catégories :

(i) Petites molécules organiques (poids moléculaire généralement inférieur à 400 Da^6) et de nature hydrophile. Par exemple : acides carboxyliques, phénols, acides aminés, carbohydrates, etc.

(ii) Les acides humiques et fulviques : ces deux types de molécules plus lourdes sont solubles dans l'eau : à tout pH pour les acides fulviques (AF) mais seulement pour des pH supérieurs à 3 pour les acides humiques (AH). L'ensemble de ces deux composés est souvent appelé substances humiques (SH) (Fig. 1.5).

La proportion de AF et AH varie considérablement en fonction de la MON étudiée et est fortement influencée par l'environnement. Les SH étant issues de la dégradation des molécules du vivant, les éléments majoritaires représentés sont, en pourcentage massique, le carbone (40-60 %), l'oxygène (35-45 %), l'hydrogène (5 %), l'azote (1-5 %) et le soufre (< 2 %).

⁶Dalton (Da) : $1 \text{ Da} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

De manière générale, les substances humiques présentes dans les sols et les sédiments ne peuvent être extraits du sol qu'en utilisant une base forte (NaOH, KOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le cas d'une solution cimentaire). Cependant, ce n'est pas toujours le cas et dans certaines roches une partie des SH est sous forme dissoute sans perturbation particulière. On peut citer comme exemple la formation argileuse de Boom en Belgique où l'on peut retrouver une quantité importante de substances humiques dans la MOD [17]. Le pH de l'eau porale de la formation argileuse de Boom est de 8,3 ce qui est relativement élevé pour une eau porale naturelle (à titre d'exemple, l'eau porale du COx a un pH de 7,2) ce qui peut expliquer cette différence de solubilité. Les SH aquatiques, i.e. présentes dans les rivières, sont déjà naturellement sous forme dissoute. En présence de base forte, des réactions d'oxydation du kérogène (de type saponification) ont été observées [18] ce qui provoque un fractionnement de la Matière Organique.

1.2.2 Cas du Callovo-Oxfordien

L'argilite du Callovo-Oxfordien

La couche géologique du Callovo-Oxfordien, dans laquelle se situe le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne, est constituée d'argilite : une roche argileuse cimentée par des cristaux de carbonate, de quartz et de feldspaths. On y trouve également de la pyrite et de la Matière Organique Naturelle (MON) (environ 1% de la masse totale de la roche). La roche hôte du COx est principalement composée d'argiles. Les argiles, ou plus précisément phyllosilicates⁷, sont des feuillets oblates s'organisant en empilements. La structure moyenne des feuillets élémentaires est relativement bien connue [19] : il s'agit d'une alternance de couches d'oxydes de silicium (configuration tétraédrique T) ou d'aluminium (configuration octaédrique O). La figure 1.3 a) représente une vue moléculaire des feuillets d'argile (ici la montmorillonite avec une alternance T-O-T). Des substitutions isomorphiques des ions Si^{4+} et Al^{3+} par des ions de valence inférieure (respectivement Al^{3+} et Mg^{2+} par exemple) confèrent à chaque feuillet une charge négative généralement compensée par des ions sodium.

On pourra noter que les bords externes des feuillets possèdent des liaisons "pendantes" ($-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$) leur conférant une réactivité particulière que l'on n'observe pas pour les surfaces basales.

Les feuillets d'argile peuvent s'empiler pour former des particules. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des structures plus larges Fig.(1.3 b. et c.).

On peut distinguer différents types de porosités au sein de l'argilite :

- l'espace interfoliaire situé entre les feuillets d'argile (environ 1 nm)

⁷Littéralement, silicates en feuillets

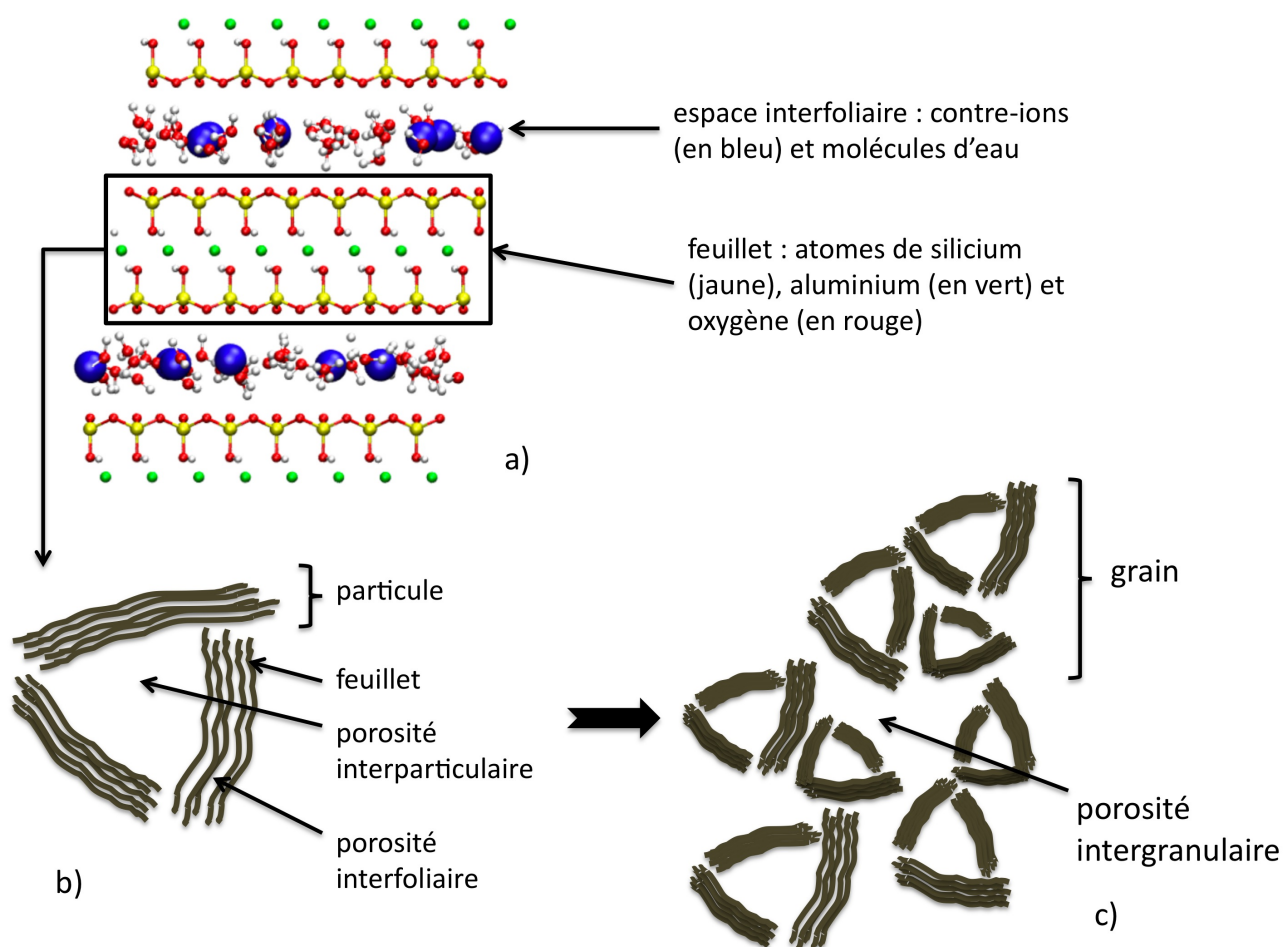


FIG. 1.3 – Schéma de la structure multi-échelles des argiles [2]

- la porosité interparticulaire (entre 2 nm et quelques dizaines de nm)
- la porosité intergranulaire (de plusieurs dizaines de nanomètres jusqu'au micromètre)

La mobilité des différentes espèces chimiques présentes dans le COx va être affectée par chacune des différentes porosités.

Composition de la MON et dégradation alcaline

Comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent, la matière organique représente une petite fraction de la roche du Callovo-Oxfordien. Dans le cas du Callovo-Oxfordien, la Matière Organique est à la fois le produit de dégradation d'origine marine (algues, plancton, bactéries) et d'origine terrestre (plantes et déchets organiques) [20].

Une étude de la roche par STXM (Scanning Transmission X-Ray Microscopy) a mis en évidence le fait que la Matière Organique se situe sur la surface externe (bords) des particules d'argile [21].

L'argilite du COx est composée d'environ 1% en poids de Matière Organique [1]. Celle-ci est elle-même composée entre 90 et 95% de kérogène, insoluble dans l'eau et les solvants organiques. 5 % constituent ce que les géochimistes appellent " le bitume" : c'est la fraction de MON soluble dans certains solvants organiques.

Une infime partie de cette matière organique est sous forme dissoute dans l'eau présente dans les porosités de l'argilite. La proportion de Matière Organique dissoute (MOD) par rapport à la matière organique totale est très inhomogène dans la roche du COx et varie entre 1 et 5 % environ selon la localisation du prélèvement. Dans l'argilite saine, la MOD est uniquement composée de petites molécules organiques dissoutes dans l'eau porale.

Lors du forage et de la mise en place des alvéoles en béton, une partie de la roche située tout autour des galeries sera perturbée : cette zone est appelée EDZ (Excavation Damaged Zone). De plus, il y aura production d'une eau cimentaire très alcaline au contact du béton et de la roche argileuse. Un gradient de pH va apparaître entre la surface du béton ($\text{pH} \approx 13$) et la roche saine ($\text{pH} = 7,2$ [22]). Claret et al. [23] ont montré que la MON était dégradée au contact de cette eau cimentaire très alcaline et que les produits de cette dégradation étaient principalement des acides humiques (AH) et des acides fulviques (AF) solubles dans l'eau porale. La composition de la MON du Callovo-Oxfordien peut être résumée par la figure 1.4 (adapté de Tissot et Welte [24]).

1.2.3 Propriétés physico-chimiques des substances humiques

Depuis les années 2000, la communauté scientifique s'accorde à dire que les acides fulviques ont généralement un poids moléculaire compris entre 500 - 2500 Da et les acides humiques entre 5000 - 10 000 Da. Il ne s'agit donc pas de macromolécules ayant d'importantes masses moléculaires mais d'objet relativement petits pouvant s'agréger entre eux par des interactions faibles [25, 26, 27]. Tout comme l'ensemble de la matière organique, les substances humiques possèdent une grande polyfonctionnalité chimique qui peut être illustrée par cette structure hypothétique avancée par Stevenson et al. en 1982 [28] (Fig. 1.5).

Parmi toutes les fonctions chimiques présentes (esters, alcools, catéchols, etc.), celles qui intéressent tout particulièrement les géochimistes sont les fonctions carboxyliques et phénoliques. En effet, celles-ci peuvent se déprotoner, ou non, selon le pH environnant. Contrairement aux fonctions carboxyliques et phénoliques "isolées", typiquement les molécules d'acide acétique ($\text{pK}_a = 4,76$ à 25°C) ou bien de phénol ($\text{pK}_a = 9,95$ à 25°C) qui possèdent un pK_a bien déterminé,

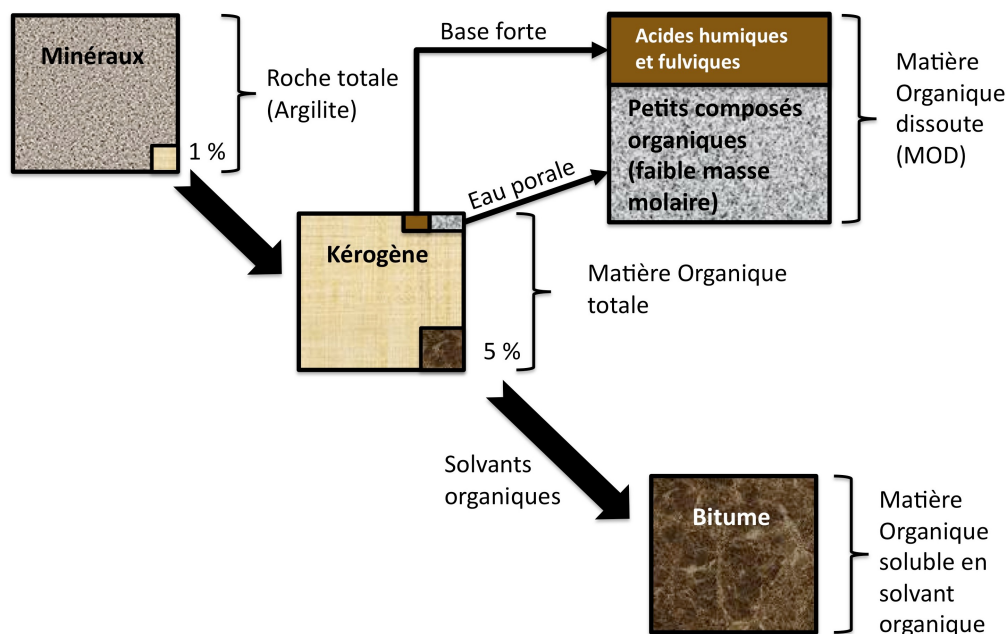


FIG. 1.4 – Composition de la MON et dégradation alcaline

les fonctions carboxyliques et phénoliques des substances humiques possèdent une distribution de pKa assez large à cause des interactions entre sites. La communauté scientifique s'accorde pour limiter la gamme de pKa des acides carboxyliques entre 4 et 8 et celle des fonctions phénoliques entre 8 et 11 [14]. Cette distribution peut s'expliquer de plusieurs manières :

- des effets inductifs⁸ et/ou mésomères⁹ dus aux fonctions voisines qui vont affecter la labilité du proton et ainsi diminuer le pKa (si la forme déprotonée est thermodynamiquement plus stable) ou bien l'augmenter si c'est au contraire la forme protonée qui est stabilisée. Ces effets fonctionnels sont remarquables par exemple pour la molécule d'acide salicylique. Il s'agit d'un acide benzoïque substitué en position ortho par un groupement alcool. Le pKa du groupe carboxylique est de 3,0 et celui du phénol de 13,6.

- un effet électrostatique : de manière générale, lorsqu'une fonction carboxylique ou phénolique est déprotonée (et donc chargée négativement), il est plus difficile de déprotoner une autre fonction voisine à cause des interactions électrostatiques répulsives entre sites négatifs qui apparaissent ensuite.

Il est à noter que ces groupements carboxylates et phénolates ainsi formés sont connus pour

⁸Effet inductif : polarisation des liaisons chimiques due à la différence d'électronégativité des différents éléments liés entre eux

⁹Effet mésomère : effet électronique important correspondant au déplacement d'électrons π libres.

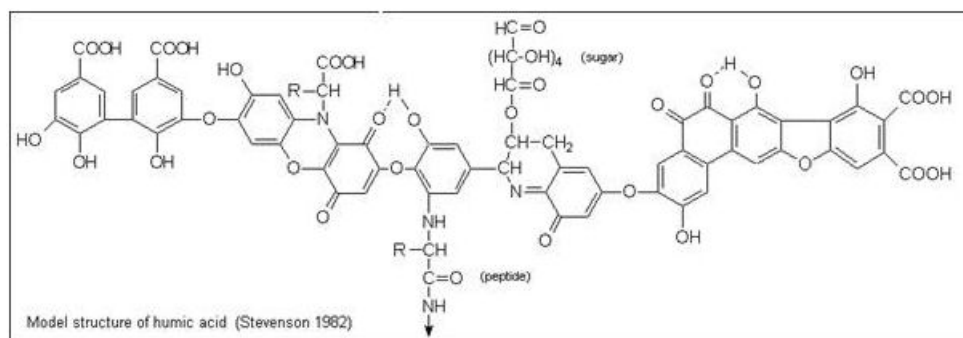


FIG. 1.5 – Structure supposée d'une substance humique

être de bonnes fonctions complexantes des cations multivalents.

1.3 Problématique

1.3.1 Mobilité dans les sols

Comme nous l'avons dit précédemment, le stockage géologique des déchets HAVL repose sur le concept de la protection multibarrière, le milieu géologique constituant la dernière barrière à la propagation des radionucléides dans le sol. Lors de l'évolution au cours du temps du site de stockage, les concentrations en éléments radioactifs libérés en solution seront assez faibles et limitées. De plus, des études menées sur l'adsorption de lanthanides tels que l'euporium, qui est bon analogue non radioactif de l'americium $^{241}_{10}$ (actinide mineur), sur les feuillets d'argiles montrent que ces derniers s'adsorbent assez fortement [29, 30]. Cependant ces études ne tiennent pas compte des propriétés complexantes de la Matière Organique. Les questions que se pose l'Andra sont donc les suivantes :

(i) Y aura-t-il complexation entre les radionucléides (RN) et la Matière Organique dégradée (MON) ?

(ii) Les complexes potentiellement formés sont-ils capables de diffuser dans les argilites du Callovo-Oxfordien ?

Pour essayer de répondre à la première question, le paramètre le plus important à déterminer est la charge des acides humiques et fulviques. En effet, cette charge nous permettra ensuite de remonter au nombre des fonctions carboxylates et phénolates capables de complexer des radionucléides ou bien d'autres cations présents dans l'eau du Callovo-Oxfordien.

¹⁰L'americium $^{241}_{10}$ n'existe pas à l'état naturel : il est produit dans les réacteurs nucléaires après désintégration β^- du plutonium $^{241}_{94}$

Enfin, pour la deuxième interrogation, les deux paramètres clé qui permettent d'avoir une idée de la mobilité des particules sont leur taille et également leur charge. En effet, déterminer la taille des substances humiques nous permettra ensuite d'estimer la taille des complexes éventuellement formés. Nous pourrons ensuite comparer ces tailles avec les dimensions des pores de l'argilite.

De plus, la charge des substances humiques va également nous permettre d'avoir une idée de leur mobilité dans les sols. Effectivement, si l'on détermine la charge initiale portée par les acides humiques et fulviques, on pourra ensuite déterminer la charge globale portée par les complexes. Ceci permettra donc de mieux anticiper les interactions possibles entre les feuillets d'argile et les complexes, sachant que les feuillets d'argile possèdent également une charge négative.

1.3.2 Composés étudiés

Cette thèse porte sur l'étude de la Matière Organique Naturelle altérée du Callovo-Oxfordien. Cependant, différentes études ont montré que cette matière organique altérée est difficilement mobilisable par une attaque basique directe [31, 32] et sa quantité semble être assez variable selon l'endroit où ont été prélevés les échantillons. Nous avons donc choisi d'étudier des substances humiques commerciales de référence ainsi que des composés analogues considérés comme "modèles" pour établir un mode opératoire.

Nous avons étudié les composés suivants :

- deux acides polyacryliques (de masses molaires 2100 et 5100 g/mol). Le choix de ce polymère "modèle" est expliqué dans le paragraphe suivant,
- des acides humiques : provenant d'Aldrich et de l'International Humic Substances Society (IHSS),
- des acides fulviques provenant de l'IHSS,
- de la Matière Organique Naturelle provenant de l'IHSS.

L'acide polyacrylique (PAA)

L'acide polyacrylique utilisé dans ce travail a été commandé auprès du fournisseur Aldrich sous forme de polyacrylate de sodium et à deux masses molaires différentes : 5100 g/mol et 2100 g/mol. Les masses molaires indiquées ici, et dans la suite de ce travail, sont moyennées en masse :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_x M_x^2}{\sum n_x M_x}$$

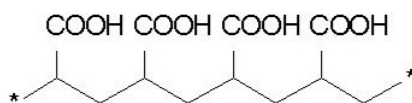


FIG. 1.6 – Formule de l'acide polyacrylique

avec x le degré de polymérisation (nombre de monomères polymérisés), n_x le nombre de molécules de degré de polymérisation x et M_x la masse molaire de ces dernières.

Sa formule semi-développée est présentée sous forme acide en Fig.1.6.

Le PAA est couramment considéré comme un analogue des substances humiques [33, 34] bien que celui-ci ne possède que des fonctions carboxyliques, contrairement aux acides humiques et fulviques. En effet, pour les acides humiques et fulviques, les fonctions carboxyliques sont largement majoritaires en nombre [35] et la charge autour de pH 7 (pH naturel) est principalement due à ces fonctions étant donné le pKa élevé des groupements phénolates.

Les avantages pratiques du PAA sont nombreux : en particulier, sa formule chimique précise est connue, contrairement à celles des substances humiques et comme il s'agit d'un produit de synthèse, il y a donc assez peu d'impuretés non organiques. Nous avons choisi de travailler avec deux PAA : l'un à 5100 g/mol et l'autre à 2100 g/mol, avec des poids moléculaires supposés respectivement proches des acides humiques et fulviques.

Le PAA étant disponible en plus grandes quantités que les substances humiques, celui-ci va nous permettre de mettre au point les protocoles expérimentaux.

Les acides humiques (HA)

- Acides humiques de l'IHSS

Nous avons commandé deux acides humiques différents auprès de l'IHSS : l'un est d'origine aquatique et provient de la Suwannee River et l'autre est d'origine terrestre et se nomme "Pahokee Peat". La Suwannee River prend sa source dans les marais d'Okefenokee en Géorgie du Sud pour se jeter dans le Golfe du Mexique. Les marécages d'Okefenokee contiennent d'importantes quantités de tourbe et la majorité de la matière organique provient de la décomposition de la végétation avoisinante. De l'autre côté, les acides humiques "Pahokee Peat" proviennent de la terre du parc des Everglades dans le sud de la Floride.

Ces acides humiques sont extraits de la matière organique après leur passage sur une résine composée de polymères esters acryliques (résine XAD-8) qui permet de retenir les acides humiques et fulviques. Ces derniers sont ensuite séparés grâce à leur différence de solubilité à pH acide, et purifiés. Les protocoles détaillés des méthodes de purification de l'IHSS peuvent être

trouvés dans la littérature [36, 37, 38].

- *Acides humiques Aldrich (AHA)*

Nous avons également étudié un autre type d'acides humiques, obtenus cette fois-ci auprès du fournisseur Aldrich. Contrairement aux substances de l'IHSS, ces acides humiques livrés sous forme de sel d'humate de sodium, ne sont pas purifiés et possèdent encore une quantité importante (environ 30%) de silicates provenant de la terre où ils ont été prélevés.

La purification des acides humiques Aldrich comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, le produit est dissout dans une solution contenant 0,1 mol/L d'hydroxyde sodium (NaOH) et 0,01 mol/L de fluorure de sodium (NaF). La solution est laissée à agiter pendant une nuit. Cette étape permet la précipitation des silicates qui étaient liés aux acides humiques. On récupère le surnageant et la solution ainsi obtenue est acidifiée par HCl jusqu'à atteindre une concentration de 0,1 mol/L. À ce pH, les acides humiques précipitent instantanément. Le précipité est ensuite lavé avec de l'eau déionisée jusqu'à ce que la concentration en sodium du surnageant ne soit plus détectable par une électrode spécifique au sodium (typiquement de l'ordre de 10^{-5} mol/L). L'ensemble du processus est répété trois fois. Le précipité finalement obtenu est alors lyophilisé. Les analyses élémentaires de ce produit final – réalisées au laboratoire d'analyse élémentaire de Lyon – montrent qu'il reste environ 5% d'impuretés après ces étapes de purification.

Les acides fulviques (FA) et la Matière Organique Naturelle (MON)

Ces deux derniers composés ont également été obtenus auprès de l'IHSS et proviennent de la Suwannee River. Ils peuvent être utilisés sans autre purification préalable. Les acides fulviques sont extraits selon la méthode décrite dans le paragraphe précédent. La Matière Organique est, quant à elle, concentrée à partir de l'eau de la rivière Suwannee par un procédé d'osmose inverse.

1.3.3 But de la thèse et plan du manuscrit

Le but de cette thèse va donc être de déterminer la taille et la charge de substances humiques dans des conditions expérimentales aussi proches que possible de celles observées dans l'environnement. Nous pourrons ensuite étudier l'influence de ces différents paramètres sur la complexation de l'euporium (sous forme Eu(III)) qui est considéré comme un bon analogue de l'américium 241.

Du fait de leur omniprésence dans l'environnement et de leur implication dans le transport de nombreux composés dans le sol, les substances humiques ont été et sont toujours largement étudiées. La littérature décrit principalement la spéciation des différents cations d'intérêt

(cuivre, plomb ou radionucléides) par les substances humiques, mais très peu d'informations sont fournies sur l'impact qu'a la complexation de ces cations sur la conformation de la matière organique ainsi que sur la charge globale portée par ces complexes. Ce sont pourtant ces deux paramètres - taille et charge - qui vont nous permettre d'étudier la mobilité des espèces dans le sol.

La plupart des études menées sur les substances humiques utilisent une approche que l'on pourrait qualifier de "top down" (par analogie avec la technologie du même nom). Dans ce cas, les SH et/ou la MON sont considérés de manière globale et en tenant compte de leurs conditions environnementales. Les modèles et/ou théories utilisées sont ensuite peu à peu améliorés pour rendre compte le plus précisément possible de la complexité du problème. Par comparaison, l'approche que nous avons choisie dans cette thèse pourrait s'apparenter à une démarche "bottom up". Nous avons débuté par l'étude de nanocolloïdes largement connus et étudiés : les systèmes micellaires, afin de valider notre théorie. Nous avons ensuite étudié les substances humiques ainsi que l'acide polyacrylique en solution sans aucune force ionique appliquée. Enfin, nous avons pu analyser l'influence de la force ionique et de la valence des ions sur les propriétés électrocinétiques de ces colloïdes et nous rapprocher ainsi de plus en plus des conditions environnementales.

Le chapitre 2 présente les différentes méthodes expérimentales et numériques utilisées pendant cette thèse. Les substances humiques étant un système complexe, il est important d'avoir le maximum d'informations possibles pour cerner au mieux le problème qu'elles peuvent représenter. La conductimétrie haute précision associée à une théorie du transport adaptée est une méthode originale qui nous a permis de remonter à la taille et à la charge des substances humiques en solution. Ces deux paramètres ont tout d'abord été déterminés sans sel ajouté mais en fonction du pH (entre 8 et 12). La taille obtenue par conductimétrie a ensuite été vérifiée par microscopie à force atomique puis par diffusion de lumière dynamique. En présence de sel ajouté, pour se rapprocher des conditions environnementales, la charge des substances humiques a été calculée à partir de simulations Monte-Carlo. La variation de cette charge a été comparée à la variation du potentiel zeta mesuré par zetamétrie laser. En utilisant à la fois la charge déterminée par simulation Monte-Carlo et les résultats expérimentaux de conductimétrie, il nous est possible de remonter quantitativement à la taille des substances humiques en présence de sel ajouté. Enfin, nous avons utilisé la voltampérométrie à signaux carrés de potentiel afin d'étudier qualitativement la complexation des ions Eu(III) par les substances humiques dans différentes conditions expérimentales.

Le chapitre 3 présente le travail de développement et de validation de la théorie MSA (Mean Spherical Approximation)-transport qui a été effectué durant cette thèse. La théorie MSA-transport nous permet de traiter les résultats obtenus en conductimétrie et de remonter ainsi

à la charge et à la taille de nanocolloïdes tels que les substances humiques.

Les deux derniers chapitres présentent, à proprement parler, les résultats expérimentaux obtenus durant ce travail de thèse. Le chapitre 4 présente l'étude de l'évolution de la taille et de la charge effective des substances humiques ainsi que de l'acide polyacrylique avec le pH.

Enfin, le chapitre 5, présentera une étude sur l'influence de la force ionique et de la présence (ou non) d'ions multivalents sur la charge effective des substances humiques. Une première étude qualitative de l'influence de ces deux même paramètres sur la complexation de l'euporium sera également présentée.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales et modèles numériques

Sommaire

2.1	Suspensions colloïdales	36
2.1.1	Généralités	36
2.1.2	Forces présentes en solution	36
2.2	Notions préliminaires	38
2.2.1	Notion liées aux charges	38
	Charge structurale	38
	Double couche électrique	39
	Charge effective	41
2.2.2	Notion de potentiel zêta	42
2.3	Présentation des méthodes	43
2.3.1	Conductimétrie	44
	Généralités	44
	Protocole expérimental	44
	Approche théorique	46
2.3.2	Microscopie à force atomique (AFM)	47
2.3.3	Diffusion dynamique de la lumière	49
	Principe	49
	Dispositif expérimental	50
	Détermination du coefficient de diffusion des colloïdes	50
2.3.4	Zétamétrie laser	52
2.3.5	Voltampérométrie à signaux carrés de potentiel (SWV : Square Wave Voltammetry)	53

2.1 Suspensions colloïdales

2.1.1 Généralités

Il a déjà été montré dans la littérature que la taille des substances humiques est située entre 1 et 3 nm [39, 40, 41]. Ce résultat sera discuté plus en détail dans les deux derniers chapitres de cette thèse. Compte tenu de leur taille, les substances humiques sont donc des colloïdes, et plus précisément des nanocolloïdes. Par définition, l'échelle de taille des colloïdes est intermédiaire entre celle des petites entités moléculaires (possédant quelques atomes) et les particules visibles avec un microscope optique. Ces frontières imposent qu'au moins une longueur caractéristique des colloïdes se situe entre le nanomètre et le micromètre [42]. Cette échelle intermédiaire est aussi qualifiée de mésoscopique, par opposition au domaine visible : macroscopique, et au domaine atomique : microscopique. Les nanocolloïdes ont, quant à eux, une taille comprise entre 1 et 10 nm.

Les suspensions colloïdales sont, dans le cas général, des dispersions de particules organiques ou inorganiques dans un milieu de nature différente. Il existe un très grand nombre de types de suspensions colloïdales avec différentes phases physiques possibles (solide, liquide, gaz). On peut citer comme exemple : les mousses (gaz dans du liquide), les nébulisations (liquide dans du gaz) ou encore des émulsions (liquide dans du liquide). Nous allons nous intéresser ici à des dispersions de particules solides dans un milieu aqueux [43].

2.1.2 Forces présentes en solution

Le milieu de dispersion des particules colloïdales, ici l'eau, sera considéré dans le reste de ce travail comme un milieu continu et seulement caractérisé par ses propriétés macroscopiques : constante diélectrique, densité et viscosité dans le modèle du continuum. Dans les solutions colloïdales étudiées, nous pouvons distinguer trois types de molécules : les colloïdes (il n'y aura qu'un seul type de colloïde présent à chaque fois) négativement chargés et ses contre-ions ayant une charge positive. Dans le cas où il y a un sel support ajouté, on peut alors avoir un autre type de contre-ions positifs et des co-ions négativement chargés.

La principale différence entre les ions et les nanocolloïdes est leur taille. Bien que les substances humiques soient des molécules relativement petites, elles ont toutefois une taille plus de 10 fois supérieure à celle des ions qui les entourent en solution. La dynamique des nanocol-

loïdes est donc bien inférieure à celle des petits ions qui sont beaucoup plus mobiles en solution. La relation de Stokes-Einstein est une relation macroscopique qui nous permet d'accéder au coefficient de diffusion des particules colloïdales sphériques à dilution infinie en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$:

$$D^0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2.1)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, η la viscosité dynamique de l'eau et r le rayon hydrodynamique de la particule et T , la température absolue en K. Cette relation est valable pour les particules colloïdales (i.e. $r > 1$ nm) ayant une géométrie sphérique. Cette dernière condition sera discutée plus en détail par la suite. Le coefficient de diffusion des substances humiques est environ dix fois inférieur à celui des petits ions en solution. Le coefficient de diffusion à dilution infinie des espèces permet d'avoir une idée de leur mobilité mais cette grandeur est mesurée dans un cas idéal suffisamment dilué où l'on considère que les molécules n'interagissent pas entre elles.

Pourtant, de nombreuses forces sont présentes en solution. Les premières forces que l'on peut citer et auxquelles tout objet possédant une masse est soumis sont la gravitation et la poussée d'Archimède. La force gravitationnelle sur une particule est de l'ordre de $V \cdot g \cdot \Delta\rho$ avec V le volume occupé par la particule, g l'accélération due à la gravité et $\Delta\rho$ la différence de densité entre la particule et le milieu continu dans lequel elle évolue. Les particules que nous allons étudier ont une taille n'excédant pas la dizaine de nanomètres. Sachant que les solutions colloïdales utilisées durant cette thèse sont demeurées stables, la force gravitationnelle est considérée comme négligeable comme pour la majorité des suspensions nanocolloïdales. La densité des particules joue également un rôle important pour la stabilité des suspensions colloïdales. Dans notre travail, les substances humiques sont des molécules organiques ayant une densité assez faible comparée à d'autres particules minérales.

Les molécules interagissent entre elles via différentes forces : des forces de courte portée et de longue portée. Parmi les forces de courte portée, on peut citer :

- les forces de van der Waals qui sont des forces attractives,
- des interactions répulsives de volume exclu qui peuvent s'expliquer par le principe d'exclusion de Pauli et l'interpénétration des nuages électroniques,

Ici, les principales interactions présentes à longue portée sont les interactions coulombiennes. En effet, dans le cas d'un liquide porteur polaire comme l'eau, toutes les charges sont bien dissociées ce qui favorise ce type d'interactions.

2.2 Notions préliminaires

2.2.1 Notion liées aux charges

L'eau est un liquide de constante diélectrique élevée qui dissocie les paires d'ions. Or la plupart des particules possèdent des groupements ionisables à l'instar des substances humiques. Dans l'eau, ces particules se retrouvent entourées d'une atmosphère ionique, formée par les contre-ions qui compensent la charge des groupes portés par leurs surfaces.

Charge structurale

La charge électrique structurale des particules est inhérente à la nature et au nombre de groupements chimiques ionisables : les groupements carboxylates et phénolates pour les substances humiques. La charge structurale des substances humiques dépend principalement du pH de la solution. Les nanocolloïdes sont soit neutres pour des pH très acides, soient négativement chargées pour un pH supérieur à 4. On s'attend également à ce que la valeur de la charge structurale augmente en valeur absolue lorsque le pH augmente. La charge structurale correspond au nombre de groupements acido-basiques effectivement déprotonés en solution à un pH donné. Elle est a priori différente de la charge maximale qui correspond au nombre total de groupements acido-basiques présents à la surface du colloïde.

La méthode la plus utilisée pour déterminer la charge structurale z_{str} de colloïdes est le dosage acido-basique. Elle permet de remonter aux nombres de groupements acido-basiques présents pour une certaine quantité de particules. Cette méthode a été largement utilisée pour déterminer le nombre de groupements carboxyliques et phénoliques présents dans les substances humiques [44, 4, 35, 45]. Cependant, cette méthode peut présenter certains défauts comme des phénomènes d'hystérésis et l'on ne peut pas affirmer que tous les sites acido-basiques sont accessibles et capables de réagir avec l'acide ou la base ajoutée [5]. Les résultats obtenus dans la littérature pour les dosages des substances humiques sont d'ailleurs très variés [4, 3].

Comme nous sommes en présence de surfaces chargées (typiquement les feuillets d'argile dans l'environnement), nous allons nous attacher à déterminer les propriétés électrocinétiques des substances humiques, dont fait partie la mobilité électrophorétique. La charge structurale n'est pas le paramètre le plus pertinent pour comprendre cette mobilité électrophorétique. En effet, les charges négatives d'une partie des groupements dissociés sont compensées par des contre-ions (Na^+ étant le contre-ion naturel le plus courant) présents dans l'atmosphère ionique autour du colloïde.

Double couche électrique

Les contre-ions attirés par la charge négative du colloïde créent localement un excès de charges positives qui s'organisent sous forme de double couche. Selon le modèle de Gouy-Chapman, la double couche électrique comporte deux régions : une région intérieure composée de contre-ions fortement attachés et qui se déplacent avec le colloïde lorsque celui-ci se déplace. Cette première couche s'appelle couche de Stern. La deuxième couche - couche de Gouy-Chapman -, également appelée couche diffuse où les contre-ions sont en excès par rapport aux co-ions [46]. La longueur de Debye κ^{-1} est souvent assimilée à l'épaisseur totale de la double couche bien que la couche diffuse s'étende généralement au delà :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{e^2 \sum z_i^2 n_i^0}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \right)^{-1/2} \quad (2.2)$$

avec ϵ_0 , la permittivité électrique du vide et ϵ_r la constante diélectrique du solvant, n_i la concentration moyenne des ions i , z_i la valence algébrique de l'ion i et e la charge élémentaire.

Le modèle utilisé pour décrire les fonctions de distribution des ions et le potentiel dans la région proche de la surface a été développé indépendamment par Gouy [47] et Chapman [48] en combinant les équations de Poisson et Boltzmann.

Les principales approximations de l'équation Poisson-Boltzmann sont les suivantes :

- la charge de surface est supposée continue et uniforme,
- les ions en solution sont considérés comme des charges ponctuelles.

Malgré ces hypothèses, les équations de Poisson et Boltzmann ont été validées par de nombreuses observations expérimentales [49].

Si l'on appelle Ψ_0 le potentiel électrique à la surface du colloïde et $\Psi_{\text{coll}}(x)$ le potentiel électrique à une distance x de la surface, l'équation de Boltzmann donne :

$$n_i(x) = n_i^0 \cdot \exp\left(\frac{-z_i e \Psi_{\text{coll}}(x)}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

avec $n_i(x)$ la concentration moyenne des ions i à une distance x où le potentiel électrique est égal à $\Psi_{\text{coll}}(x)$, n_i^0 la concentrations moyenne des ions i dans le milieu.

L'équation de Poisson permet de relier la densité de charges au laplacien du potentiel électrique :

$$\nabla^2 \Psi_{\text{coll}} = \frac{\sum_i z_i e n_i}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.4)$$

En combinant les deux équations précédentes, on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\nabla^2 \Psi_{\text{coll}} = \frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i z_i e n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \Psi_{\text{coll}}(x)}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Aucune solution générale n'existe pour cette équation, mais elle peut être résolue analytiquement dans le cas d'une géométrie plane. Pour les autres cas, des approximations peuvent être faites afin de pouvoir résoudre cette équation pour des cas simples (par exemple : électrolyte symétrique, colloïde sphérique, faible potentiel électrique, etc.). En particulier, à une assez grande distance de la particule, le potentiel est faible comparé à la valeur de l'énergie thermique $k_B T$ et l'équation de Poisson-Boltzmann peut ainsi être linéarisée. Il s'agit de l'approximation dite DLVO¹ ; la solution de l'équation devient alors :

$$\frac{e\Psi_{\text{coll}}(x)}{k_B T} = z_{\text{coll}} L_B \frac{\exp(\kappa a) \exp(-\kappa x)}{(1 + \kappa a)x} \quad (2.6)$$

avec κ l'inverse de la longueur de Debye, a le rayon de la particule et L_B la longueur de Bjerrum² égale à environ 7 \AA :

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T}$$

Comme nous l'avons dit précédemment ces théories reposent sur des approximations parfois grossières (comme les ions considérés comme des charges ponctuelles). Par la suite, nous serons amenés à utiliser une théorie plus aboutie permettant de prendre en compte les interactions de volume exclu, toutes les espèces étant alors considérées comme des sphères dures chargées. Cette théorie sera introduite dans la suite de ce chapitre et expliquée en détail dans le chapitre 3.

L'un des objectifs de la thèse va être de déterminer le potentiel et/ou la charge des substances humiques dans différents milieux en connaissant la distribution des ions autour de ces particules. La charge structurale z_{str} et le potentiel de surface Ψ_0 ne sont pas les paramètres pertinents lorsque l'on étudie des colloïdes chargés par des méthodes électrocinétiques. Il est usuel en physico-chimie d'introduire deux grandeurs qui renseignent sur la double couche et de la distribution des ions à l'intérieur de celle-ci : la charge effective (z_{eff}) et le potentiel zêta (ζ). Les différents paramètres utilisés dans ce travail sont résumés dans la figure 2.1. La charge effective du colloïde est mesurée au niveau de la couche de Stern. Cette première couche compacte contient des ions très fortement liés à la surface du colloïde et des molécules de solvant immobiles.

Au delà de la couche compacte, on trouve encore quelques molécules de solvants immobiles par rapport au colloïde qui est en mouvement dans la solution. Le plan de jonction entre ces molécules immobiles et le reste du solvant est appelé plan de cisaillement et le potentiel ζ est le potentiel de cette surface de cisaillement.

¹DLVO : du nom de ses auteurs ; Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek

²La longueur de Bjerrum est la distance à laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires est comparable à l'énergie thermique $k_B T$

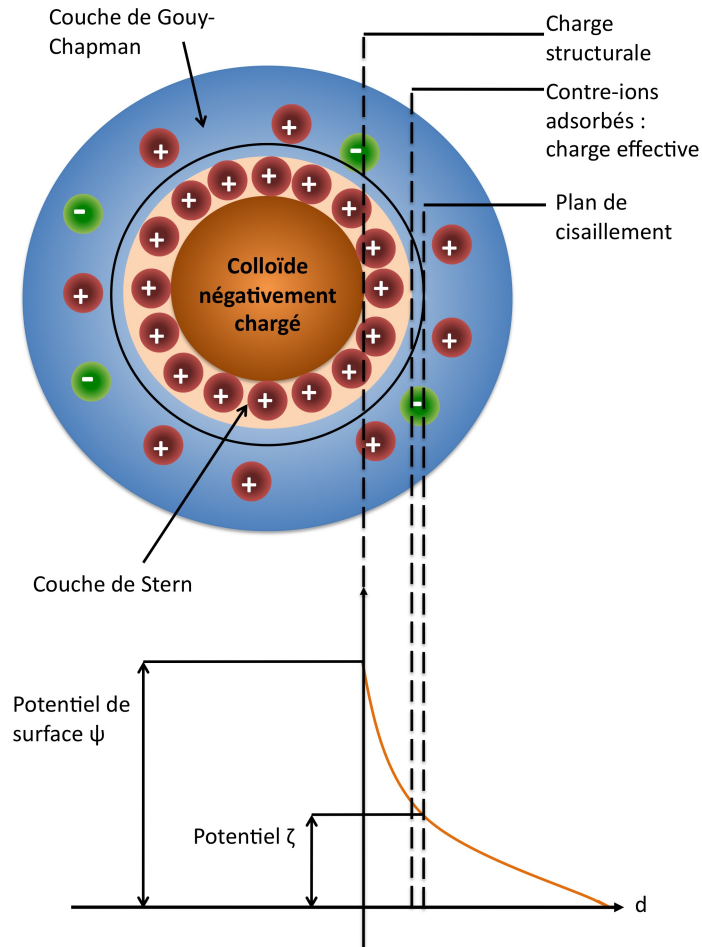


FIG. 2.1 – Modèle de Gouy-Chapman-Stern

Ce schéma est, bien sûr, une vision simplifiée de la réalité. De plus, il met en scène un colloïde "idéal" sphérique et imperméable au solvant. La situation dans le cas des substances humiques est certainement beaucoup plus complexe mais n'est toujours pas clairement définie. Dans ce travail, les substances humiques sont assimilées à des sphères dures chargées pour des raisons de simplification.

Charge effective

Tous les colloïdes étudiés possèdent une charge structurale intrinsèque z_{str} généralement négative. Lorsqu'ils sont dispersés dans une solution aqueuse une partie de cette charge struc-

turale est compensée par la condensation de contre-ions à la surface du colloïde de sorte que celui-ci acquiert alors une charge effective telle que $|z_{str}| \geq |z_{eff}|$ [50]. La charge effective joue un rôle important. En plus de déterminer l'interaction électrostatique elle détermine également la quantité de contre-ions libres en solution.

La charge effective des particules peut être déterminée directement ou indirectement par différentes méthodes électrocinétiques ³ :

(i) L'électrophorèse capillaire. En effet, lorsqu'un champ électrique E est imposé, toute particule chargée se déplace alors à une vitesse v_i proportionnelle à ce champ. On détermine ainsi la mobilité électrophorétique de la particule puis son potentiel zeta.

(ii) Mesure de la conductivité électrique des solutions électrolytiques et des suspensions colloïdales. Le signal obtenu est alors une fonction non simple de z_{eff} .

(iii) Mesures de potentiel zêta, là encore la dépendance du potentiel avec z_{eff} n'est pas simple.

La charge introduite dans l'équation de Poisson-Boltzmann est une charge "statique" alors que les charges effectives (ou charges électrocinétiques) obtenues par les méthodes présentées ci-dessus sont mesurées dans des conditions dynamiques. Ceci induit donc que les charges effectives mesurées par les différentes méthodes ne sont pas toujours identiques car la prise en compte de l'aspect dynamique dans une théorie statique diffère selon les méthodes.

Dans les trois cas le signal obtenu est une fonction non simple de z_{eff} . Ce sont les deux dernières méthodes, complémentaires, qui ont été utilisées durant cette thèse.

Du fait de l'existence d'une charge effective, toute espèce ou particule chargée sous l'influence d'un champ électrique \vec{E} se déplace à une vitesse \vec{v}_i proportionnelle à ce champ. Pour des espèces chargées de relativement petite taille telles que les substances humiques, le facteur de proportionnalité correspond à la mobilité électrophorétique μ_i des particules exprimée en $m^2.s^{-1}.V^{-1}$:

$$\mu_i = \frac{\|\vec{v}_i\|}{\|\vec{E}\|} = \frac{D_i |z_{i,eff}|}{k_B T} \quad (2.7)$$

avec D_i le coefficient de diffusion des particules et $z_{i,eff}$ la charge effective de la particule. En fonction de leur taille, de leur charge et du champ imposé, les espèces se déplacent à des vitesses différentes.

2.2.2 Notion de potentiel zêta

La mobilité électrophorétique peut également être exprimée à partir de l'expression de la vitesse d'écoulement du solvant grâce à la relation de Navier-Stokes ; à partir du champ élec-

³Le terme électrocinétique désigne la propriété de transport d'un fluide contenant des espèces chargées sous l'influence d'un champ de force extérieur (généralement électrique).

trique appliqué et de la distribution de charge donnée par Poisson-Boltzmann. On obtient alors une relation du type :

$$\nabla^2 u = \left(\frac{\epsilon E}{\eta} \right) \nabla^2 \Psi$$

avec $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ et u la vitesse d'écoulement.

Le potentiel zêta peut être déterminé à partir de la mobilité électrophorétique en utilisant l'approximation de Henry [51] :

$$\mu = \frac{2}{3} \left(\frac{\epsilon \zeta}{\eta} \right) \cdot f(\kappa a) \quad (2.8)$$

avec $f(\kappa a)$ la fonction de Henry qui dépend de l'épaisseur de la double couche et du rayon a de la particule. La fonction de Henry prend deux valeurs bien définies pour deux cas limites : $\kappa a \ll 1$ et $\kappa a \gg 1$:

- Lorsque $\kappa a \ll 1$, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la double couche est grande devant le rayon de courbure, la fonction de Henry tend alors vers 1, on obtient alors la relation de Hückel [52] :

$$\zeta = \frac{3\mu\eta}{2\epsilon} \quad (2.9)$$

- Lorsque $\kappa a \gg 1$, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la double couche est faible devant le rayon de courbure, la fonction de Henry tend alors vers 1,5, on obtient alors la relation de Smoluschowski [53] :

$$\zeta = \frac{\mu\eta}{\epsilon} \quad (2.10)$$

Par la suite, nous serons dans le cas où $\kappa a \geq 1$, nous utiliserons donc la formule de Smoluschowsky en première approximation, mais elle est inexacte dans certains cas limites où κa est proche de 1.

Le potentiel zêta est considéré généralement comme un bon indicateur de la stabilité des suspensions colloïdales. Si le potentiel zêta de particules négatives ou bien positives est élevé, les répulsions électrostatiques entre particules sont suffisamment importantes pour éviter leur rapprochement. Lorsque le potentiel zêta est faible les particules peuvent s'agréger s'il y a collision et sédimenter dès qu'une taille critique est atteinte. Le potentiel ζ comme la charge effective sont donc des indicateurs de l'organisation de la double couche des particules et peuvent permettre de prédire la nature des interactions entre particules ainsi que la stabilité de la suspension.

2.3 Présentation des méthodes

Comme nous l'avons dit dans le chapitre introductif, les deux paramètres clé pour comprendre les propriétés complexantes des substances humiques ainsi qu'anticiper leur mobilité

dans le sol sont la taille et la charge de ces particules. Pour déterminer ces deux paramètres, nous avons utilisé une méthode originale : la conductimétrie haute précision. Grâce à une théorie du transport adaptée, il nous est possible de remonter à la taille et à la charge de particules chargées en solution. Ces résultats sont ensuite confrontés à d'autres méthodes afin de corrélérer les résultats obtenus. La taille des substances humiques peut également être déterminée par diffusion dynamique de la lumière (DLS : Dynamic Light Scattering) et par microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy). L'évolution de la charge portée par les particules peut être corrélée à l'évolution du potentiel ζ qui peut être mesuré par zétamétrie laser. Des simulations Monte-Carlo nous permettront également de connaître le nombre et la nature des contre-ions liés à la surface du colloïde et ainsi d'avoir également une idée de la charge effective que l'on pourra comparer à celle obtenue par conductimétrie.

2.3.1 Conductimétrie

Généralités

Les mesures de conductivité consistent à appliquer un champ électrique alternatif entre deux électrodes métalliques plongées dans une solution électrolytique. Les espèces chargées présentes en solution se déplacent selon le champ électrique et donnent naissance à un courant sans qu'il y ait de réaction électrochimique (car le potentiel appliqué est suffisamment faible). Connaissant la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes, on peut déduire la résistance de la solution. Ce courant dépend de la concentration d'espèces chargées, de leur coefficient de diffusion et de leur charge effective en solution, mais aussi des propriétés du solvant. Dans la plupart des théories permettant de décrire la conductivité, le solvant est considéré comme un continuum intervenant par sa viscosité η , sa constante diélectrique ϵ_r et sa température T .

Protocole expérimental

La conductivité n'est pas mesurée directement. Elle est déduite de la valeur de la résistance de la suspension colloïdale corrigée par la valeur de la résistance du solvant (ici, l'eau) selon la relation suivante :

$$\chi = k \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)$$

avec χ la conductivité spécifique en S.m^{-1} , k la constante de cellule en m^{-1} (approximativement égale au rapport de la distance entre les électrodes sur leur surface), R et R_0 respectivement les résistances de la suspension et du solvant en Ω . La constante de cellule est déterminée en mesurant la résistance de solutions de KCl diluées ayant une conductivité connue.

Afin d'éviter d'éventuelles réaction électrochimiques de réduction ou d'oxydation de l'eau, nous travaillerons en appliquant une tension alternative (de l'ordre de 100 mV pour une constante de cellule d'une dizaine de m^{-1}). La résistance est alors déduite de la mesure de l'impédance complexe. Le circuit électrique équivalent de la cellule de conductivité est représenté sur la Figure 2.2 et comporte plusieurs éléments :

- C_g , la capacité globale du condensateur plan formé par les deux électrodes de la cellule plongeant dans la solution,
- R_s , la résistance de la solution au passage du courant : c'est cette grandeur que l'on cherche à déterminer.
- C_d , la capacité de la double-couche⁴ se formant à proximité de chaque électrode,
- R_d , la résistance au niveau de cette double-couche.

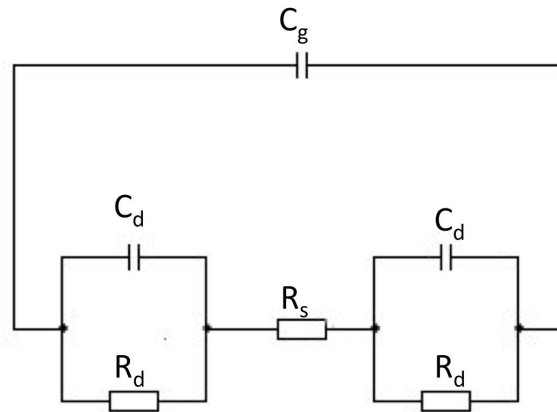


FIG. 2.2 – Circuit électrique équivalent à la cellule de conductimétrie

La réponse de la solution est principalement résistive et dépend très peu de la fréquence imposée aux bornes des électrodes (sauf dans le cas de fréquences extrêmement élevées). Dans le cas des expériences présentées dans ce manuscrit, les mesures ont été faites à des fréquences entre 1 et 10 kHz et à un potentiel imposé de 100 mV. Cette mesure à basse fréquence va nous permettre de nous affranchir de C_g (alors assimilable à un interrupteur ouvert) qui est la capacité globale de la solution. En mesurant ensuite la résistance globale à différentes fréquences et en extrapolant à fréquence infinie, on s'affranchit alors de C_d que l'on peut assimiler à un court-circuit à très haute fréquence.

⁴La formation d'une double couche à proximité d'une électrode est un phénomène analogue à celui décrit dans les notions préliminaires pour un colloïde chargé.

Le solvant a aussi une réponse capacitive à très basse fréquence due à sa constante diélectrique, mais elle sera négligée au vu de nos conditions expérimentales.

Les mesures de conductivité sont effectuées dans une cellule de conductivité en verre fermée, dont on peut voir la photo sur la Figure 2.3. Cette cellule possède deux électrodes de platine non platinées (brillantes) ayant plusieurs points d'attache afin que la distance qui les sépare ne varie pas, assurant une constante de cellule stable dans le temps. La cellule est placée dans un bain thermostaté à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ afin de limiter au maximum les variations de température.

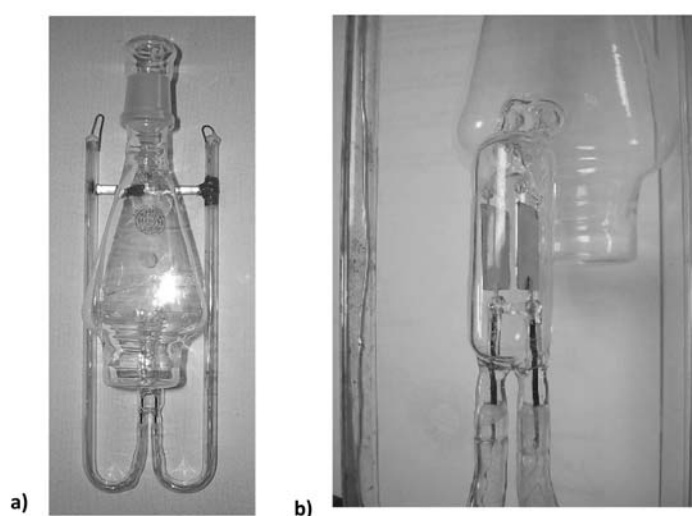


FIG. 2.3 – a) Cellule de conductimétrie, b) Electrodes de la cellule

La résistance du volume de solution situé entre les plaques est mesurée par un pont de marque Wayne Kerr « Precision Component Analyser » (modèle 6425) branché aux bornes de la cellule. Les solutions sont préparées par pesée (avec mesure de densité) pour une précision optimale sur la concentration.

Approche théorique

Plusieurs modèles plus ou moins sophistiqués permettent de calculer la conductivité électrique d'une solution ionique. Le plus simple est de supposer que les ions sont dans un continuum, le solvant, et qu'il n'y a aucune interaction entre eux : c'est le « cas idéal ». Dans ce cas la conductivité dépend uniquement de la charge des ions et de leurs coefficients de diffusion à

dilution infinie. Un modèle plus élaboré de la conductivité sera présenté dans le chapitre suivant pour tenir compte des écarts à l'idéalité.

– *Cas idéal : Loi d'Ohm locale et conductivité électrique*

En présence d'un champ électrique \vec{E} , un ion i de charge $z_i e$ subit la force électrique :

$$\vec{F}_i = z_i e \vec{E}$$

La densité de flux de charges correspondant au déplacement des ions i est : $\vec{J}_i^{el} = z_i e C_i F \vec{v}_i$ où C_i est la concentration des ions i et F la constante de Faraday ($F = N_A e$). Le flux total de charges qui est aussi la densité volumique du courant \vec{j} s'écrit donc :

$$\vec{j} = \sum_i \vec{J}_i^{el} = \sum_i z_i e C_i F \mu_i \vec{E} = \chi \vec{E}$$

On obtient donc une nouvelle expression de la conductivité spécifique χ . Pour un système idéal, sans interactions entre les particules :

$$\chi^0 = \sum_i |z_i| e C_i F \mu_i^0 = \frac{N_a e^2}{k_B T} \sum_i (C_i D_i^0 z_i^2) \quad (2.11)$$

avec la relation de Nernst-Einstein reliant la mobilité électrophorétique limite μ_i^0 au coefficient de diffusion à dilution infinie D_i^0 :

$$\mu_i^0 = \frac{D_i^0 |z_i| e}{k_B T}$$

Pour les colloïdes de dimension supérieure aux molécules de solvant et aux petits ions, on peut utiliser la relation de Stokes-Einstein qui permet de relier le coefficient de diffusion à dilution infinie du colloïde D_{coll}^0 à son rayon hydrodynamique r_{coll} (2.1)

– *Corrections à l'idéalité : Théorie MSA-transport (Mean Spherical Approximation)*

Les résultats précédents concernant la description de la conductivité ont été obtenus à partir d'un modèle idéal qui n'est valable que pour de très faibles concentrations. Les écarts importants à ce comportement idéal, observés expérimentalement nous imposent de prendre en compte les forces d'interactions entre les ions, en gardant l'hypothèse d'un solvant continu.

2.3.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM en anglais) a été inventée par Binnig et al. en 1986 [54]. Cette technique, dérivée de la microscopie à effet tunnel (STM), permet d'obtenir une

image de la surface d'une très grande variété d'échantillons avec une précision de l'ordre de l'échelle atomique.

Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, idéalement terminée par un seul atome. Cette pointe est placée à une très faible distance de la surface afin d'être sensible aux forces d'interaction. Cette dernière est attachée à l'extrémité d'un levier (Fig. 2.4) de constante de raideur connue. La mesure de déflexion du levier permet de remonter aux forces d'interaction entre la pointe et la surface.

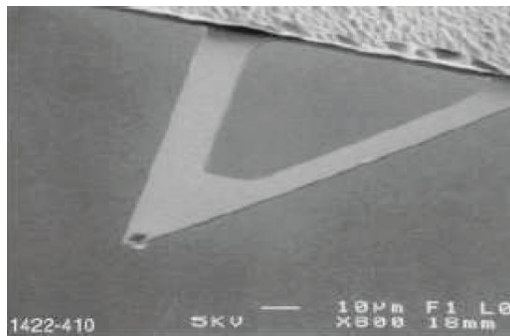


FIG. 2.4 – Cliché du support de pointe

Les forces mesurées par AFM peuvent être classées en deux catégories : forces à longue portée (coulombiennes) et à courte portée (van der Waals, principe d'exclusion de Pauli). Ces forces ont déjà été présentées dans la première partie de ce chapitre. Les mouvements du levier sont mesurés à l'aide d'un système optique : un faisceau laser est réfléchi sur le dessus du levier et capté par un cadran constitué de 4 photodiodes (Fig. 2.5). Ces diodes décomposent les mouvements verticaux et latéraux de la pointe lorsque celle-ci balaye la surface. L'échantillon est placé sous le support de pointe et sur un scanner composé de trois cales piézoélectriques. Deux de ces cales assurent le balayage de l'objet dans le plan (selon les axes x et y). La dernière permet de déplacer l'échantillon selon l'axe z . Lorsque l'échantillon se déplace sous le support de pointe, les interactions entre la pointe et la surface varient.

Il existe plusieurs façons de mesurer l'intensité des interactions entre la pointe et la surface. Durant ce travail, nous avons utilisé le mode "tapping" [55] ou mode oscillant. En mode tapping, la pointe oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Une boucle électronique du piézoélectrique z permet de fixer la force d'interaction (répulsive à cette distance) entre la pointe et l'échantillon afin que l'amplitude d'oscillation soit maintenue pendant le balayage. Les mouvements du piézoélectriques sont ensuite déconvolués par l'ordinateur afin de reproduire la surface de l'échantillon.

Ce mode de contact intermittent permet de limiter la pollution de la pointe par des particules

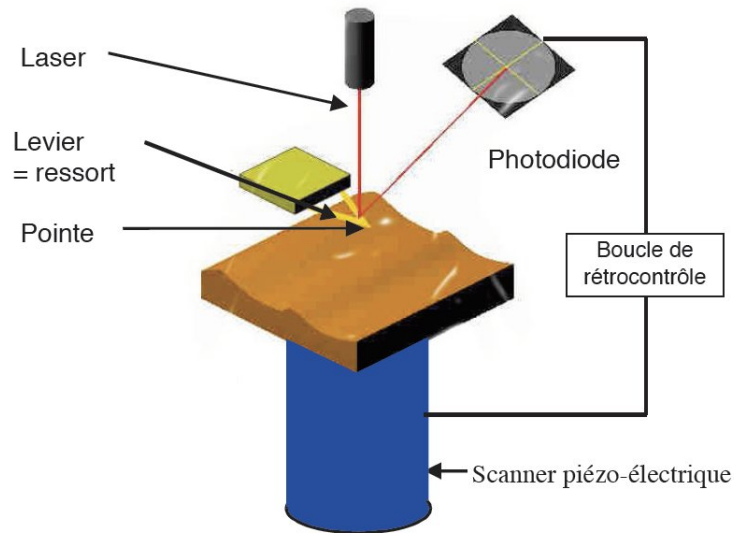


FIG. 2.5 – Schéma du système optique de l'AFM

pouvant se détacher de la surface pendant le balayage.

2.3.3 Diffusion dynamique de la lumière

Principe

La diffusion de rayonnements [56, 57, 58] est un phénomène utilisé depuis longtemps pour examiner les objets colloïdaux, leur structure, leur organisation et leur dynamique. En particulier, la diffusion statique de la lumière permet d'accéder, comme la diffusion de neutrons aux petits angles, aux grandeurs thermodynamiques caractéristiques des suspensions [59].

Selon le rayonnement utilisé (lumière visible, rayon X, neutrons...), l'interaction avec la matière diffère et les diverses techniques se complètent tant en domaine de taille que dans la nature des propriétés sondées.

Lorsqu'une onde interagit avec de petites particules dont la taille est inférieure à la longueur d'onde incidente, elle est diffusée dans toutes les directions : c'est ce que l'on nomme la diffusion Rayleigh. Chaque atome en interagissant avec le rayonnement caractérisé par un vecteur d'onde \vec{k}_i sera à l'origine d'une nouvelle onde ayant un vecteur d'onde \vec{k}_f . Le spectre obtenu résultera des interférences émises par chacun des centres diffuseurs. Ces interférences sont une fonction du vecteur $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$.

Dans ce travail, nous nous sommes exclusivement intéressés à la diffusion dynamique de la lumière (DLS : Dynamic Light Scattering) également appelée diffusion quasi-élastique de la lu-

mière ou spectroscopie de corrélation de photons, qui donne accès aux coefficients de diffusion de particules en analysant le rayonnement émis.

Dispositif expérimental

Le dispositif comprend essentiellement trois parties : la source, l'échantillon et le récepteur. La source de rayonnement est un laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Le rayonnement passe par un polariseur et une lentille avant d'arriver sur l'échantillon. Ce dernier est placé dans la course du faisceau incident et sa température est contrôlée tout au long de l'expérience.

Ce dispositif expérimental est placé sur un goniomètre. Le détecteur (photomultiplicateur) est alors placé à un angle Θ par rapport au faisceau incident. Dans notre cas, le détecteur de l'appareil que nous utilisons est fixe et placé à un angle $\Theta = 173^\circ$. Le signal est ensuite enregistré à l'aide d'un système d'acquisition informatique

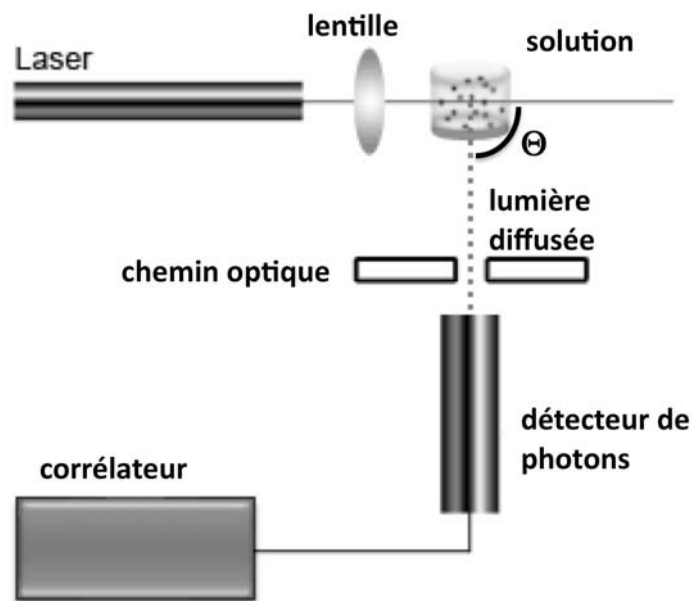


FIG. 2.6 – **Schéma de l'appareil de mesure.** Une source lumineuse (laser He-Ne) envoie un faisceau qui traverse l'échantillon. Celui-ci diffuse la lumière dans toutes les directions. Un détecteur est placé à un angle Θ précis pour mesurer l'intensité lumineuse diffusée. ©Malvern

Détermination du coefficient de diffusion des colloïdes

Généralités sur la structure des solutions colloïdales

La position relative des objets (colloïdes) est caractérisée par une fonction appelée fonction de corrélation de paires : $g(r)$ qui donne la probabilité de trouver une particule à une distance r d'une particule centrale. Par exemple dans un cristal, les positions des atomes sont parfaitement déterminées et la fonction $g(r)$ est une suite de pics de Dirac. A l'inverse, s'il n'y a aucun ordre, la fonction $g(r)$ est égale à 1 pour tout r . Dans le cas de particules dans un liquide, il s'agit d'un cas intermédiaire où $g(r)$ est une fonction souvent oscillante d'amplitude décroissante avec r et tendant vers 1 : il s'agit d'un ordre local.

Les mesures de diffusion de lumière ne permettent pas de déterminer directement $g(r)$ mais sa transformée de Fourier spatiale notée $S(q)$ et appelée facteur de structure.

Relation entre l'intensité diffusée et le facteur de structure

L'intensité totale diffusée par l'échantillon dépend de la position relative des objets par la formation d'interférences constructives ou destructives. Si les objets ont bougé entre un instant t et $t + \tau$ sous l'effet du mouvement Brownien⁵, les intensités sont différentes.

L'intensité I du signal détecté est analysée dans un corrélateur qui pour une certaine d'intervalles de temps τ , calcule la fonction d'autocorrélation $\text{FAC}(I, \tau) = \langle I(t) \times I(t + \tau) \rangle_t$.

La diffusion des particules étant liée au mouvement Brownien, l'étude de leur mouvement nous permet d'estimer leur coefficient de diffusion et leur taille grâce à la relation de Stokes-Einstein (2.1).

La relation entre le facteur de structure dynamique $S(q, \tau)$ et la fonction d'autocorrélation est la suivante :

$$S(q, \tau) \propto \frac{\sqrt{\text{FAC}(I, \tau) - \langle I \rangle^2}}{\langle I \rangle}$$

avec q le vecteur de diffusion qui dépend des conditions expérimentales :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)$$

avec n , l'indice de réfraction du solvant et λ la longueur d'onde du laser. Pour des cas simples de particules monodisperses et suffisamment diluées, on peut relier le facteur de structure au coefficient de diffusion des particules par la formule suivante :

$$S(q, \tau) = S(q) \exp(-Dq^2\tau)$$

Dans le cas d'une solution comprenant deux types de particules 1 et 2, le facteur de structure dépend des paramètres suivants :

$$S(q, \tau) \propto C_1 M_1^2 P_1(q) \exp(-D_1 q^2 \tau) + C_2 M_2^2 P_2(q) \exp(-D_2 q^2 \tau) \quad (2.12)$$

⁵Le mouvement brownien est le mouvement aléatoire d'une particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les molécules du fluide environnant. Il en résulte un mouvement irrégulier et aléatoire de la particule, qui a été décrit pour la première fois par Robert Brown en 1827.

avec C_i la concentration de l'espèce i en mol/L et M_i sa masse moléculaire. En supposant que les deux particules soient en quantité identique et que l'on ait un facteur 2 entre les rayons $r_1 = 2r_2$, on a alors un facteur 8 entre les volumes et les masses et donc un facteur 64 entre M_1^2 et M_2^2 . En simplifiant, on remarque qu'une particule deux fois plus grosse diffuse environ 60 fois plus. Il faudra donc apporter un soin particulier à la préparation des solutions et les filtrer afin d'enlever le maximum de poussières (de taille micrométrique) afin de pouvoir observer la diffusion de la lumière par les nanocolloïdes.

2.3.4 Zétamétrie laser

Il existe différentes techniques pour mesurer le potentiel ζ de particules : l'électrophorèse capillaire, la zétamétrie laser et l'acoustophorèse. Les deux premières techniques sont basées sur la mesure de la vitesse de particules chargées sous l'influence d'un champ électrique. La dernière mesure la réponse électrique d'une solution colloïdale lorsqu'elle est soumise à une onde acoustique (ou inversement).

Dans le cas de la zétamétrie laser, une source laser incidente est diffusée par une suspension colloïdale contenue dans un capillaire. Celle-ci est soumise en même temps à un champ électrique \vec{E} , ce qui provoque un déplacement des particules. Ce déplacement induit un décalage en fréquence de la lumière diffusée par rapport à la lumière émise par la source laser : il s'agit de l'effet Doppler⁶. L'appareil mesure le décalage en fréquence entre les rayonnements incidents et diffusés, il est possible de calculer la vitesse de la particules, sa mobilité électrophorétique et donc son potentiel ζ en s'aidant de l'équation de Smoluchowski (2.10).

Nous avons utilisé pour ce travail le même appareil que pour la DLS : le NanoZS Zetaser de Malvern Instruments. Cet appareil utilise deux fréquences différentes. En effet, lorsque l'on applique un potentiel aux bornes d'un capillaire contenant des particules chargées, deux phénomènes distincts apparaissent :

- La migration électrophorétique qui dépend directement de la charge de l'espèce, du potentiel imposé et est inversement proportionnelle à la taille des particules. Chaque particule chargée a donc une vitesse de migration électrophorétique différente.

- Le flux electro-osmotique qui apparait lorsque la surface du capillaire est chargée. Un potentiel de paroi apparaît alors au niveau de la double couche formée. Sous l'effet du champ électrique les ions libres de la couche diffuse et de la solution électrolytique (depuis le plan de cisaillement jusqu'au coeur de la solution) se déplacent et entraînent le solvant. Cet écoulement du solvant sous l'effet d'un champ électrique est appelé électro-osmose et affecte la vitesse de

⁶L'effet Doppler-Fizeau est le décalage entre la fréquence de l'onde émise et de l'onde reçue lorsque l'émetteur et le récepteur sont en mouvement l'un par rapport à l'autre.

toutes les particules de la même manière en régime permanent. Ce phénomène s'établit assez lentement : en effet, il se crée au niveau des parois du capillaire puis diffuse progressivement vers le milieu de la solution.

Ce phénomène, très utile parfois pour la migration des espèces en électrophorèse capillaire, est ici un phénomène parasite en zétamétrie laser. Heureusement, ces deux phénomènes ont des vitesses d'établissement sensiblement différentes : la migration électrophorétique est instantanée et cesse dès qu'il n'y a plus de champ électrique appliqué. Le flux électro-osmotique est plus lent à s'établir et persiste encore après la coupure de champ électrique. L'appareil va donc appliquer une tension alternative à haute fréquence permettant une mesure grossière de la migration électrophorétique seule car le flux electro-osmotique n'a alors pas le temps de s'établir. Il va ensuite appliquer un potentiel à plus basse fréquence permettant une mesure précise de la migration électrophorétique et du flux électro-osmotique. Enfin une coupure momentanée du potentiel imposé permettra de mesurer le flux électro-osmotique seul.

2.3.5 Voltampérométrie à signaux carrés de potentiel (SWV : Square Wave Voltammetry)

La voltampérométrie à signaux carrés de potentiel (en anglais : square wave voltammetry (SWV)) a été introduite par L. Ramaley et S. Krause [60] puis développée par R. et J. Osteryoung et al. [61]. La SWV possède de nombreux avantages : une rapidité d'exécution et un excellent rapport signal/bruit dû en particulier au mode d'échantillonnage différentiel du courant et aux faibles impulsions de potentiel utilisées. Cette méthode a été décrite de manière exhaustive par Osteryoung et O'Dea dans un article de revue [62].

La voltampérométrie à signaux carrés de potentiel peut utiliser indifféremment des électrodes solides ou une électrode à goutte de mercure statique comme électrode de travail. Dans ce travail, la contre-électrode est une électrode de platine et l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl dans KCl saturé. Le motif de potentiel appliqué à l'électrode de travail peut être décrit par la superposition d'un escalier de potentiel et d'une double impulsion de potentiel symétrique comme on peut le voir sur la figure 2.7. Les impulsions de potentiel ont une durée Δt (en général de l'ordre de 20 ms) et une amplitude $|\Delta E|$ (en général entre 40 et 100 mV). L'escalier de potentiel est caractérisé par une hauteur de marche ΔE_s (en général 2 à 5 mV) et d'une durée $2\Delta t$.

Les courants sont mesurés deux fois, à la fin de chaque impulsion. Le courant "aller", noté i_f pour forward current est mesuré lors de l'impulsion aller. Le courant retour noté i_r pour reverse current est de signe opposé et est mesuré à la fin de l'impulsion retour. Le courant différentiel $\Delta i = i_f - i_r$ est porté en fonction du potentiel $E_s + |\Delta E|/2$.

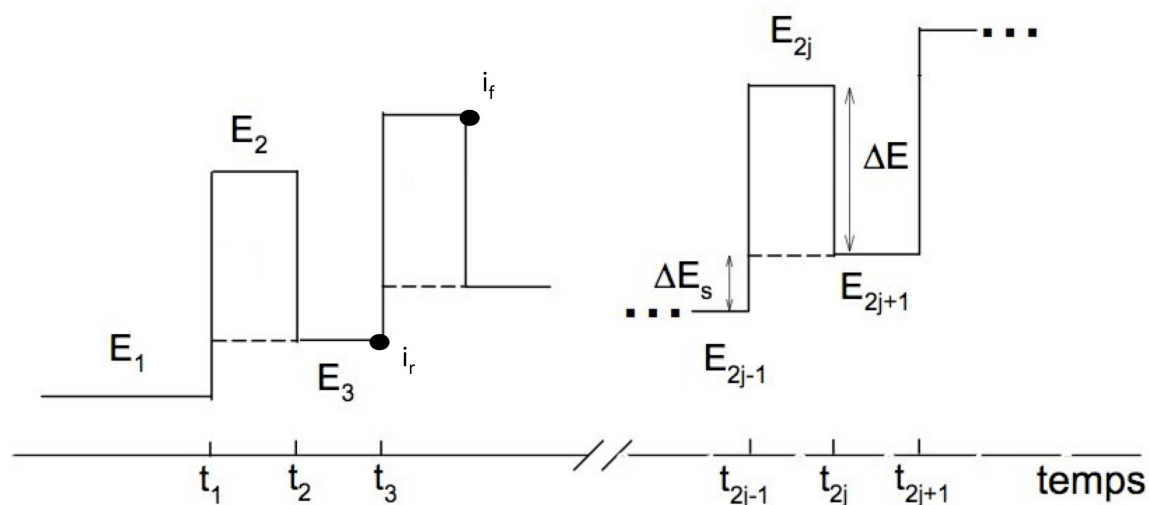


FIG. 2.7 – Schéma du potentiel imposé à l'électrode de travail pour la voltampérométrie à signaux carrés de potentiel

Cette méthode sera utilisée dans ce travail pour étudier de manière **qualitative** l'influence de la force ionique et du type substances humiques sur la complexation des ions Eu^{3+} . Le système Eu(III)/Eu(II) peut être considéré comme réversible dans nos conditions de travail. Dans le cas d'un système réversible, l'expression du courant de pic Δi_p (maximum atteint par Δi) est la suivante [63, 64] :

$$\Delta i_p = \frac{FAC_i^* \sqrt{D_i}}{\sqrt{\pi \Delta t}} \phi_p \left(1, 21 + \frac{|\Delta E_s|}{2|\Delta E|} \right) \quad (2.13)$$

avec F , la constante de Faraday, A l'aire de l'électrode, C_i^* la concentration de l'espèce électroactive i au sein de la solution, D_i son coefficient de diffusion et avec ϕ_p :

$$\phi_p = \frac{\sqrt{\xi} - 1}{\sqrt{\xi} + 1}$$

et

$$\xi = \exp \left(\frac{nF\Delta E}{RT} \right)$$

avec n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique.

La largeur à mi hauteur $L_{1/2}$ du pic peut nous renseigner sur le caractère réversible de la réaction électrochimique.

$$L_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a + \sqrt{a^2 - b}}{a - \sqrt{a^2 - b}} \right)$$

avec $a = \xi + 4\sqrt{\xi} + 1$ et $b=4\xi$ Lorsque le système devient non-réversible, on observe un élargissement du pic.

2.3.6 Simulations Monte-Carlo

Les simulations Monte-Carlo⁷ sont des algorithmes basés sur un échantillonnage aléatoire et répété. Ces méthodes sont particulièrement utilisées pour estimer numériquement des intégrales n'ayant pas de solution exacte sous forme analytique.

Le système choisi possède une configuration initiale aléatoire (donc a priori hors équilibre) dans l'ensemble canonique (N , V et T fixés). L'énergie totale U_n de ce système est calculée selon le potentiel correspondant au modèle primitif des ions (i.e. : ions considérés comme des sphères dures et prise en compte des interactions coulombiennes). Les espèces sont ensuite déplacées aléatoirement, la nouvelle énergie U_{n+1} de ce système est calculée. L'acceptation de ce déplacement se fait selon le critère de Métropolis : si $U_{n+1} < U_n$ alors le déplacement des espèces est toujours accepté. Si au contraire, on a $U_{n+1} > U_n$, il y a alors plusieurs cas possibles :

-le terme $(\exp(-(U_{n+1} - U_n)/k_B T))$, qui est compris entre 0 et 1, est comparé à un nombre aléatoire ξ lui aussi compris entre 0 et 1. Si le terme précédent est inférieur à ξ alors le déplacement est accepté, sinon il est refusé. Ceci permet de prendre en compte les fluctuations dues à l'énergie thermique.

En théorie, le nombre de pas nécessaires à l'échantillonnage est infini, mais il suffit que les valeurs calculées tendent vers une valeur d'équilibre. Les programmes utilisés dans ce travail ont été développés durant la thèse de V. Dahirel [65]. En pratique, les boîtes de simulations contiennent entre trois et une dizaine de nanocolloïdes et au moins une centaine de petits ions (co-ions et contre-ions) afin d'avoir une statistique correcte sur la distribution ionique.

Les simulations Monte-Carlo nous permettent d'obtenir les fonctions de corrélation de paires $g(r)$ entre chaque type de particules ou ions. Si l'on s'intéresse aux $g(r)$ entre chaque type d'ions et les nanocolloïdes, nous pouvons ensuite remonter au nombre d'ions en fonction de la distance R du centre du nanocolloïde. La coordinence de l'ion j autour de l'espèce i s'écrit :

$$N_{ij}(R) = \int_0^R n_j^o 4\pi r^2 g_{ij}(r) dr$$

avec n_j^o la concentration en nombre de l'espèce considérée j .

⁷Le nom de ces méthodes fait évidemment référence aux jeux de hasards pratiqués à Monte-Carlo.

Chapitre 3

Présentation et validation de la théorie MSA-transport (Mean Spherical Approximation)

Sommaire

3.1	Introduction : Intérêt de la conductimétrie	58
3.2	Expression de la conductivité électrique dans le cadre de la théorie MSA-transport	59
3.2.1	Historique	59
3.2.2	Présentation de la théorie MSA-transport	60
3.2.3	Expression de la correction de relaxation électrostatique	62
3.2.4	Evaluation de la correction hydrodynamique	64
3.3	Validation de la méthode : étude d'électrolytes composés d'ions simples	65
3.3.1	Protocole expérimental	65
3.3.2	Détermination du rayon d'espèces simples pour des électrolytes binaires	66
3.3.3	Cas de trois espèces simples en solution	67
3.3.4	Cas d'un mélange de quatre espèces ioniques simples	68
3.4	Application de la théorie MSA-transport à l'étude d'un tensioactif	70
3.4.1	Présentation du système micellaire : le chlorure de tetradécyltriméthylammonium	70
3.4.2	Application de la théorie MSA-transport	72
	Détermination du coefficient de diffusion du monomère en-dessous de la CMC	72
	Détermination de la charge effective de la micelle au dessus de la CMC	73
3.4.3	Cas des tensioactifs avec des chaînes plus courtes : DeTACl et DTACl	75

3.1 Introduction : Intérêt de la conductimétrie

Comme nous l'avons dit dans les deux chapitres précédents, la principale méthode expérimentale utilisée dans ce travail est la conductimétrie haute précision associée à une théorie du transport adaptée. Les avantages de la conductimétrie sont nombreux : il s'agit d'une mesure très précise compte-tenu des conditions expérimentales (bain thermostaté, ajout par pesée plutôt que par volume). De nombreuses descriptions théoriques de la conductivité ont été développées ces dernières années dont la théorie MSA (Mean Spherical Approximation) - transport. En effet, la conductivité est une mesure globale et les contributions des différentes espèces ne sont pas additives lorsque l'on ne travaille pas dans le cas idéal (i.e. assez diluées pour négliger les interactions entre les particules). Il est donc nécessaire d'utiliser une théorie adaptée afin de pouvoir déconvoluer les contributions de chaque espèce.

Jusqu'à présent, la théorie développée au laboratoire ne nous permettait de décrire la conductivité de solutions ne contenant que jusqu'à trois espèces. Afin de pouvoir décrire la conductivité de solutions de substances humiques en présence de plusieurs ions, nous avons donc étendu la théorie MSA-transport à un nombre quelconque d'espèces en solution.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter le développement de la théorie MSA transport étendue à un nombre quelconque d'espèces. Les équations explicites des différentes expressions seront présentées. Nous validerons ensuite cette théorie dans le cas d'espèces ioniques simples de la manière suivante :

(1) le rayon des ions simples étudiés : lithium, sodium, potassium et bromure seront déduits de la conductivité d'électrolytes binaires.

(2) ces rayons précédemment obtenus seront utilisés afin de calculer la conductivité théorique de solutions contenant jusqu'à quatre espèces ioniques différentes. Cette conductivité théorique sera ensuite comparée aux résultats expérimentaux. La comparaison entre théorie MSA-transport et conductivité expérimentale de solutions contenant 4 espèces chargées différentes a été réalisée pour la première fois durant cette thèse.

Enfin, nous avons mesuré la conductivité d'un système micellaire largement étudié (TTACl : chlorure de tetradecyltriméthylammonium) afin de vérifier que la théorie MSA transport permet bien de décrire les effets des charges élevées des micelles (comparables aux charges des substances humiques).

3.2 Expression de la conductivité électrique dans le cadre de la théorie MSA-transport

3.2.1 Historique

Le calcul de la conductivité électrique de solutions électrolytiques concentrées est utile pour de nombreux procédés industriels comme par exemple : batteries, matériaux, dépôts électrochimiques, corrosion, etc. [66, 67]. La variation des coefficients de transport des électrolytes avec leur concentration est l'un des plus vieux problèmes de physico-chimie. En 1874, F. Kohlrausch¹ montre expérimentalement que, à très basse concentration, la conductivité électrique est proportionnelle à la racine carrée de la concentration². En 1926 [68] et 1932 [69], Onsager³ et al. le démontrent d'une manière théorique. Ils ont ensuite étendu cette théorie à de plus grandes concentrations et à des mélanges en 1957 [70] en utilisant les fonctions de distribution de paires de Debye-Hückel [71] et également en prenant en compte le volume exclu des différentes espèces. La description théorique de la conductivité électrique part du principe que le solvant est un milieu continu et que les ions sont des sphères dures chargées.

Le calcul des écarts à l'idéalité (i.e sans aucune interaction entre les ions) de la conductivité électrique sont basés sur l'idée que les forces dominantes sont la relaxation électrostatique et les forces électrophorétiques [72].

La première a été introduite par Debye⁴ [71, 73, 74] et apparaît quand une force extérieure perturbe l'équilibre de la distribution ionique. Dans ce cas, des forces électrostatiques apparaissent pour restaurer l'équilibre de distribution des ions. Les forces électrophorétiques apparaissent lorsque l'on applique un champ électrique à une solution électrolytique : les ions ont alors des vitesses différentes selon leur charge et leur taille. Ces interactions hydrodynamiques sont transmises par le solvant et cet effet est appelé effet électrophorétique ou hydrodynamique. Il a été introduit par Debye puis corrigé par Onsager [69, 75]. En 1992 Bernard et al. [76] ont proposé une nouvelle approche dans laquelle les équations de continuité d'Onsager étaient combinées avec la théorie MSA (Mean Spherical Approximation) qui permettait de vraiment prendre en considération un rayon ionique ainsi que l'éventuelle dissymétrie en taille des différentes espèces. Cette approche est valide jusqu'à des concentrations molaires [76, 77, 78, 79]. Cette théorie MSA – transport, analytiquement soluble, permet de décrire différents phénomènes de transport dans des solutions électrolytiques.

¹Friedrich Kohlrausch (1840-1910) est un physicien allemand.

²Cette loi établit que la conductivité varie selon la relation $\Lambda = \Lambda^\circ - (\alpha\Lambda^\circ + \beta)\sqrt{C}$

³Lars Onsager (1903 - 1976) est un physico-chimiste américain d'origine norvégienne. Il reçut le prix Nobel de chimie en 1968.

⁴Peter Debye(1884-1966) est un physicien et chimiste néerlandais. Il reçut le prix Nobel de chimie en 1936.

Dans la théorie Debye-Hückel, l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée est résolue dans le cas simple d'un ion central entouré d'un nuage ionique ayant une charge opposée pour assurer l'électroneutralité. L'hypothèse simplificatrice la plus importante est que les ions du nuage ionique sont des charges ponctuelles. La théorie MSA est également apparentée à la théorie de Debye et Hückel. Il s'agit de la solution linéarisée d'équations de mécanique statistique [80] avec une taille finie pour tous les ions (ceux-ci étant considérés comme des sphères dures chargées, en particulier ceux du nuage ionique).

Cette approche a été appliquée pour déterminer des coefficients de diffusion [77], pour des expériences d'acoustophorèse [78, 81], la conductivité de mélanges de trois espèces ioniques simples [82] et des systèmes plus complexes tels que des systèmes micellaires avec association [83]. Il est important de noter que cette théorie a été comparée et validée plusieurs fois par des simulations de dynamique brownienne [84, 85, 86].

3.2.2 Présentation de la théorie MSA-transport

Comme présenté dans le paragraphe introductif, les deux forces principales qui déterminent les différences avec le comportement idéal sont la relaxation électrostatique et les forces hydrodynamiques [72].

Pour décrire le mouvement d'une espèce chargée sous l'influence d'un champ électrique, il est important de tenir compte du fait que cette particule est dans un solvant et qu'elle est en présence d'autres ions, eux-mêmes soumis au même champ électrique et avec lesquels elle interagit. Dans la théorie MSA-transport, la description théorique de la conductivité est basée sur les équations de continuité de Debye-Onsager [68] et les interactions sont décrites à l'aide de l'approximation sphérique moyenne (MSA). Cette approche théorique considère que les deux principaux effets responsables de l'écart à l'idéalité sont les interactions électrostatiques et les interactions hydrodynamiques (transmises par l'intermédiaire du solvant).

La force de relaxation électrostatique correspond à une force de retour à l'équilibre électrique, équilibre perturbé par la distorsion de l'atmosphère ionique autour de l'ion considéré (Fig. 3.1).

La force hydrodynamique (ou correction électrophorétique) correspond à l'entraînement, par l'intermédiaire du solvant, d'un ion en mouvement entouré d'ions ayant des vitesses différentes. Celui-ci est ralenti ou accéléré (Fig. 3.2).

Ces écarts à l'idéalité s'expriment, au premier ordre, en termes d'intégrales sur les fonctions de distribution de paires. Nous utilisons les fonctions de distributions données par la théorie MSA [87]. Ces fonctions permettent d'obtenir une description satisfaisante pour des concentrations allant jusqu'à 1 mol/L. Les différents calculs présentés par la suite ont été effectués par O.

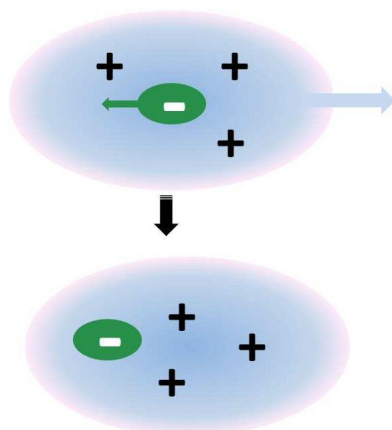


FIG. 3.1 – Représentation de la force de relaxation

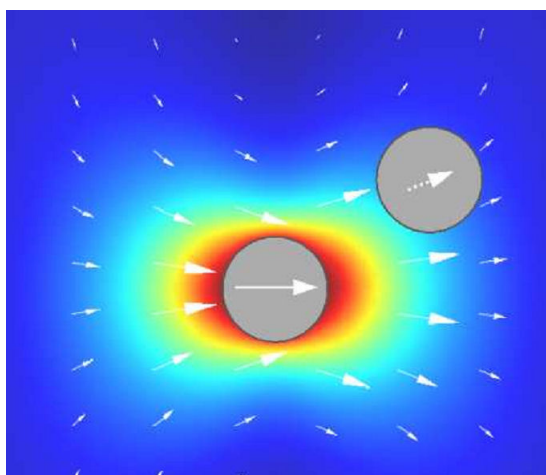


FIG. 3.2 – Influence du mouvement d'une particule par l'intermédiaire du solvant : représentation de la force hydrodynamique

Bernard du laboratoire PECSA. J'ai effectuée pour ma part la programmation des différentes expressions ainsi que la partie expérimentale.

Dans le cadre de la théorie MSA-transport, l'expression de la conductivité électrique d'une solution ionique est la suivante [69] :

$$\chi = \frac{e^2}{k_B T} \sum_{i=1}^s n_i D_i^o z_i^2 \left(1 + \frac{\delta v_i^{hyd}}{v_i^o} \right) \left(1 + \frac{\delta k_i^{rel}}{k_i} \right), \quad (3.1)$$

avec s le nombre d'espèces en solution, n_i la concentration en nombre de l'espèce i , e la charge élémentaire, z_i la valence de l'espèce i et D_i^o son coefficient de diffusion à dilution infinie. Le

terme δv_i^{hyd} représente la correction électrophorétique, également appelée correction hydrodynamique, sur la vitesse de l'espèce i . Le terme δk_i^{rel} représente la correction de relaxation sur la force électrique ressentie par l'espèce i : $k_i = z_i e E$, avec E le champ électrique appliqué et v_i^o la vitesse de l'espèce i due à ce champ électrique et à dilution infinie :

$$v_i^o = \frac{z_i e E D_i^o}{k_B T} \quad (3.2)$$

Le coefficient de diffusion permet de prendre en compte la friction dues aux collisions entre les ions et les molécules de solvant [88, 89]. Ici, les ions sont considérés comme des sphères dures chargées, cela implique, entre autres, qu'il existe une distance minimale d'approche entre deux espèces due aux interactions de sphères dures. Toutes les expressions présentes par la suite impliqueront les diamètres de sphères dures de particules i et j , respectivement notés σ_i et σ_j . La distance minimale d'approche entre les ions i et j s'écrit :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

Il faut noter que, expérimentalement, ces diamètres varient selon le solvant considéré. Les mêmes espèces peuvent avoir une taille différente dans deux solvants différents, leur état de solvation n'étant pas identique.

Les expressions explicites des termes de corrections de relaxation et hydrodynamiques sont données dans la suite du chapitre.

3.2.3 Expression de la correction de relaxation électrostatique

La force de relaxation électrostatique $\delta \mathbf{k}_k$ est donnée par l'expression suivante [84] :

$$\delta \mathbf{k}_k = - \sum_{i=1}^s n_i \int_0^\infty \nabla V_{ki}(r) g'_{ki}(r) dr \quad (3.3)$$

où V_{ki} est le potentiel de paire effectif (comprend les interactions de sphères dures et les interactions coulombiennes, le solvant est implicite) et g'_{ki} est la perturbation au premier ordre de la fonction de distribution de paire $g_{ki}(r)$ qui représente la densité de probabilité de trouver la particule i à une distance r de la particule k .

Cette expression devient ensuite [90, 91] :

$$\delta \mathbf{k}_k = \sum_{i=1}^s n_i \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \nabla V_{ki} g'_{ki} r^2 \sin \phi d\phi d\theta dr \quad (3.4)$$

Après plusieurs transformations présentées dans la référence [92], cette relation peut être généralisée et devient :

$$\frac{\delta \mathbf{k}_k}{\mathbf{k}_k} = \frac{-\kappa^2 e_k}{3} \sum_{p=1}^s \chi_k^p \sum_{j=1}^s \sum_{i=1}^s \frac{t_j \chi_j^p \mu_i (e_i \omega_i - e_j \omega_j)}{e_i e_j (\omega_i + \omega_j)} \cdot \frac{\sinh(\kappa \sqrt{q_p} \sigma_{ij})}{\kappa \sqrt{q_p} \sigma_{ij}} \cdot \left[\int_{\sigma_{ij}}^{\infty} r \exp(-\kappa \sqrt{q_p} \sigma_{ij}) h_{ij}^o dr \right] \quad (3.5)$$

avec $\omega_i = D_i^o / k_B T$ et κ , l'inverse de la longueur de Debye (2.2), la force ionique relative μ_i :

$$\mu_i = \frac{n_i e_i^2}{\sum_{j=1}^s n_j e_j^2} \quad (3.6)$$

la mobilité moyenne,

$$\bar{\omega} = \sum_{j=1}^s \mu_j \omega_j \quad (3.7)$$

Ces deux derniers termes nous permettent de définir le nombre de transport à dilution infinie de l'espèce j :

$$t_j = \frac{\mu_j \omega_j}{\bar{\omega}} = \frac{n_i z_i^2 D_i^o}{\sum_k n_k z_k^2 D_k^o} \quad (3.8)$$

ainsi que les termes suivants :

$$q_p = \sum_{i=1}^s \frac{\bar{\omega} t_i}{\omega_i + \alpha_p} \quad (3.9)$$

$$\chi_k^p = \frac{N_p \omega_k}{\omega_k^2 - \alpha_p^2} \quad (3.10)$$

où

$$\frac{1}{N_p^2} = \sum_{i=1}^s \frac{t_i \omega_i^2}{(\omega_i^2 - \alpha_p^2)^2} \quad (3.11)$$

et α_p une des s racines de l'équation suivante :

$$-2\bar{\omega} \alpha \sum_{i=1}^s \frac{t_i}{\omega_k^2 - \alpha^2} = 0 \quad (3.12)$$

Comme mentionné dans la référence [92], Onsager a démontré que les racines de la précédente équation sont encadrées par les mobilités des différentes espèces :

$$0 = \alpha_1^2 < \omega_1^2 < \alpha_2^2 < \dots < \alpha_s^2 < \omega_s^2 \quad (3.13)$$

En pratique, les racines de l'équation (3.12) ont été déterminées par dichotomie. Pour des équations de degrés 2 et 3, les racines trouvées par dichotomie sont en parfait accord avec celles

données par les solutions analytiques. L'avantage de la dichotomie est qu'elle est facilement applicable à des polynômes de degré supérieur à 3, difficilement factorisables analytiquement.

En corrigeant l'expression donnée dans la ref. [92] et par analogie avec l'équation (14) de la référence [84], l'intégrale de l'équation (3.5) peut être approximée par :

$$\int_{\sigma_{ij}}^{\infty} r \exp(-\kappa\sqrt{q_p}\sigma_{ij}) h_{ij}^o dr \approx -\frac{e_i e_j \kappa\sqrt{q_p} \sigma_{ij} \exp(-\kappa\sqrt{q_p}\sigma_{ij})}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T [\kappa^2 q_p + 2\Gamma\kappa\sqrt{q_p} + 2\Gamma^2 - 2\Gamma^2 Y]} \quad (3.14)$$

avec

$$Y = \left(\frac{\sum_m^s n_m \frac{z_m^2}{(1+\sigma_m)^2} \exp(-\kappa\sqrt{q_p}\sigma_m)}{\sum_m^s \frac{n_m z_m^2}{(1+\sigma_m)^2}} \right) \quad (3.15)$$

Ces expressions sont différentes de celles proposées par van Damme et al. [92] car elles prennent explicitement en compte les tailles individuelles des espèces et non une taille moyenne.

3.2.4 Evaluation de la correction hydrodynamique

La correction hydrodynamique (ou électrophorétique) provient des interactions hydrodynamiques transmises par l'intermédiaire des molécules de solvant. L'expression de la correction sur les vitesses est la même que celle présentée par Bernard et al. [93]. Les principales équations déjà reprises dans la référence [94] sont présentées ici :

$$\delta\mathbf{v}_i^{hyd} = -\frac{e\mathbf{E}}{3\pi\eta_o} \left(\mathcal{V}_i + \frac{\pi}{4} \sum_j n_j z_j \sigma_j^2 - \frac{\pi}{6} \sum_j n_j \sigma_j^3 \mathcal{V}_j \right), \quad (3.16)$$

Les deux derniers termes permettant de prendre en compte l'asymétrie de taille des espèces ioniques et les interactions de sphères dures. De plus, on a :

$$\mathcal{V}_i = \frac{\Gamma z_i}{1 + \Gamma\sigma_i} + \frac{\pi}{2\Delta} \frac{P_n \sigma_i}{(1 + \Gamma\sigma_i)}, \quad (3.17)$$

où Γ est exprimé de manière implicite par [95, 96]

$$4\Gamma^2 = \frac{e^2}{\epsilon_o\epsilon_r k_B T} \sum_{i=1}^s n_i \left(\left(z_i - \frac{\pi}{2\Delta} P_n \sigma_i^2 \right) / (1 + \Gamma\sigma_i) \right)^2 \quad (3.18)$$

avec les termes suivants :

$$P_n = (1/\Omega) \sum_{k=1}^s (n_k \sigma_k z_k / (1 + \Gamma \sigma_k)) \quad (3.19)$$

$$\Omega = 1 + (\pi/2\Delta) \sum_{k=1}^s (n_k \sigma_k^3 / (1 + \Gamma \sigma_k)) \quad (3.20)$$

$$\Delta = 1 - (\pi/6) \sum_{k=1}^s n_k \sigma_k^3 \quad (3.21)$$

Finalement, la correction hydrodynamique apparaissant dans l'équation 3.1 est obtenue en divisant δv_i^{hyd} par v_i^o (3.2).

Une comparaison systématique de la conductivité théorique avec les résultats expérimentaux est proposée par la suite.

3.3 Validation de la méthode : étude d'électrolytes composés d'ions simples

3.3.1 Protocole expérimental

Toutes les expériences de conductivité ont été faites en utilisant un pont Wayne-Kerr 6425 (cf. Chapitre 2) pour mesurer la résistance de la solution. La température du bain était fixée à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. La cellule a été calibrée grâce des solutions de KCl diluées de conductivité connues. La constante de la cellule utilisée était égale à $3,74 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur a été vérifiée plusieurs fois et n'a pas changé significativement entre le début et la fin des expériences.

Tous les sels : chlorure de potassium (Merck, $\geq 99.5 \%$), chlorure de sodium (Merck, $\geq 99.99 \%$), chlorure de lithium (Fluka, $\geq 99.0 \%$), chlorure de magnésium (VWR, $\geq 99.0 \%$) et bromure de potassium (VWR, $\geq 99.5 \%$) ont été utilisés sans aucune purification supplémentaire. Toutes les solutions ont été faites par pesées. Les densités de ces dernières ont ensuite été mesurées à l'aide du densimètre Anton Paar DMA 38 pour convertir les molalités en molarités.

La résistance de la solution a été mesurée à différentes fréquences (10, 5, 2 et 1 kHz) et la résistance à fréquence nulle a été extrapolée par régression linéaire en fonction de l'inverse de la fréquence [97]. L'incertitude sur les résultats de conductimétrie a été évalué aux alentours de 1,5 % et sont principalement dus aux incertitudes sur la température et les différentes pesées.

3.3.2 Détermination du rayon d'espèces simples pour des électrolytes binaires

La conductivité dépend principalement de la charge, du coefficient de diffusion à dilution infinie et de la distance de moindre approche des espèces chargées présentes en solution. Dans le cas d'espèces ioniques simples, les deux premiers paramètres sont tirés du livre de Robinson et Stokes [72] mais le rayon des ions a été déduit de la conductivité de chaque électrolyte binaire pris séparément. Par la suite, nous appellerons rayon la moitié de la distance de moindre approche (le diamètre de sphères dures) introduit dans le paragraphe 3.2.1.

Le rayon de l'ion chlorure en solution est fixe et on suppose qu'il est égal à son rayon cristallographique : $1.81 \cdot 10^{-10}$ m. Dans cette expérience, il s'agit de la seule hypothèse. Les conductivités expérimentales de LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂ et KBr ont été tirées de la littérature [98, 72, 99, 100, 101, 102, 103, 104]. Le rayon du cation a été ajusté afin de reproduire les résultats expérimentaux dans une gamme de concentration allant de 10^{-3} à 1 mol/L. Le rayon obtenu pour K⁺ a ensuite été utilisé pour déterminer le rayon de l'ion bromure.

Les courbes représentant la conductivité molaire de chaque électrolyte binaire en fonction de sa concentration sont présentées en Annexe A.

Les rayons des différentes espèces sont résumées dans le tableau 3.1. Il faut souligner que les différents rayons présentés sont systématiquement plus grand ou égaux aux rayons cristallographiques des espèces correspondantes, ce qui est cohérent car les petits ions (et en particulier les cations) sont solvatés en solution et peuvent donc avoir un rayon de moindre approche bien plus grand que leur rayon cristallographique.

TAB. 3.1 – Valeurs des rayons et des coefficients de diffusion à dilution infinie des différentes espèces

Ions	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻
Rayon (Å)	0.80	1.17	1.70	1.82	1.81	1.97
Rayon cristallographique (Å) [105]	0.68	0.97	1.33	0.66	1.81	1.96
D ^o (10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹) [72]	1.03	1.33	1.96	0.706	2.03	2.08

Ces tailles sont en très bon accord avec celles trouvées dans la littérature [82].

Les paramètres présentés dans le tableau 3.1 seront utilisés par la suite dans le cas de mélanges de plusieurs électrolytes. Cette démarche nous permet d'étudier ensuite la conductivité d'électrolytes plus complexes sans paramètre ajustable afin de vérifier la validité de notre théorie.

3.3.3 Cas de trois espèces simples en solution

La conductivité électrique d'un mélange NaCl/MgCl₂ est présentée dans cette partie. Les résultats d'expériences de conductimétrie ont été tirés de la littérature [106, 107] pour une fraction molaire en sodium X_{Na} :

$$X_{Na} = \frac{C_{NaCl}}{C_{NaCl} + C_{MgCl_2}} = 0,75$$

avec C_{NaCl} la concentration en chlorure de sodium et C_{MgCl_2} la concentration en chlorure de magnésium en mol.L⁻¹.

La figure 3.3 représente la conductivité molaire Λ (S.m².mol⁻¹) en fonction de la force ionique totale I de la solution. Ici, nous utilisons la conductivité molaire car, pour ces systèmes ioniques simples, elle permet de bien discerner les variations de la conductivité sur une grande plage de concentrations. Pour les expériences suivantes, elle sera prise égale à :

$$\Lambda = \frac{\chi}{I}$$

où χ est la conductivité spécifique en S.m⁻¹ et

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

avec C_i la concentration de l'espèce i en mol.m⁻³.

Sur la figure 3.3, la conductivité calculée (ligne noire) est en bon accord avec les résultats expérimentaux (cercles rouges) dans une gamme de concentration comprise entre 10⁻³ et 1 mol.L⁻¹.

Pour évaluer objectivement la différence entre la conductivité expérimentale et celle obtenue par la théorie MSA-transport, nous calculons l'AARD (Absolute Average Relative Deviation) :

$$\text{AARD (\%)} = \frac{100}{N} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{|\chi_{exp}(j) - \chi_{calculated}(j)|}{\chi_{exp}(j)}$$

avec j les points expérimentaux et N le nombre de résultats expérimentaux. Nous avons choisi d'utiliser l'AARD et non le χ^2 (moindres carrés) comme critère de qualité. En effet, l'AARD permet de mieux prendre en compte les "petits" écarts entre théorie et expérience alors que le χ^2 est plus adapté pour les écarts importants.

Pour ce système et ces valeurs expérimentales, nous obtenons un AARD=1,5%, ce qui est assez faible et indique un bon accord entre théorie et expérience.

La loi limite de Debye-Onsager est représentée en pointillés sur la figure 3.3 et permet de reproduire les résultats expérimentaux jusqu'à une force ionique de 5.10⁻³ mol.L⁻¹. Une étude similaire a déjà été publiée dans la référence [108] et nous confirme que la version de la

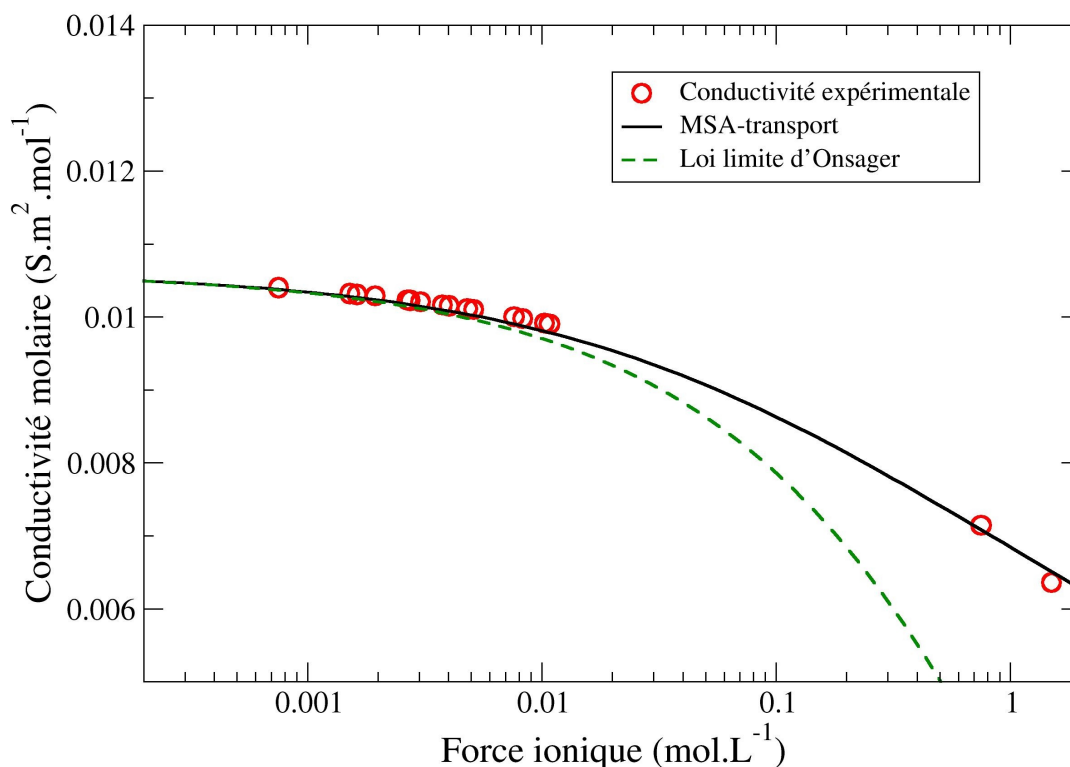


FIG. 3.3 – Conductivité électrique molaire d'un mélange NaCl/MgCl₂ à 298 K pour X_{Na}=0,75

théorie est MSA-transport présentée ici est bien cohérente avec les précédentes. La conductivité de mélanges avec quatre différentes espèces est présentée dans la suite de ce travail.

3.3.4 Cas d'un mélange de quatre espèces ioniques simples

Un mélange de trois sels 1 :1 a d'abord été étudié. La solution initiale possède une concentration de 0,118 mol/L en LiCl, 0,142 mol/L en KCl et 0,252 mol/L en NaCl. Cette solution est ensuite progressivement diluée avec de l'eau déionisée et la conductivité est mesurée pour chaque concentration.

La figure 3.4 représente la conductivité molaire en fonction de la force ionique totale de la solution. Les paramètres du tableau 3.1 ont été utilisés pour les calculs MSA-transport de la conductivité théorique.

Nous avons ensuite mesuré la conductivité d'un mélange d'un sel 1 :1 et d'un sel 2 :1. La solution initiale contient 0,419 mol/L de KBr et 0,195 mol/L de MgCl₂. Comme précédemment,

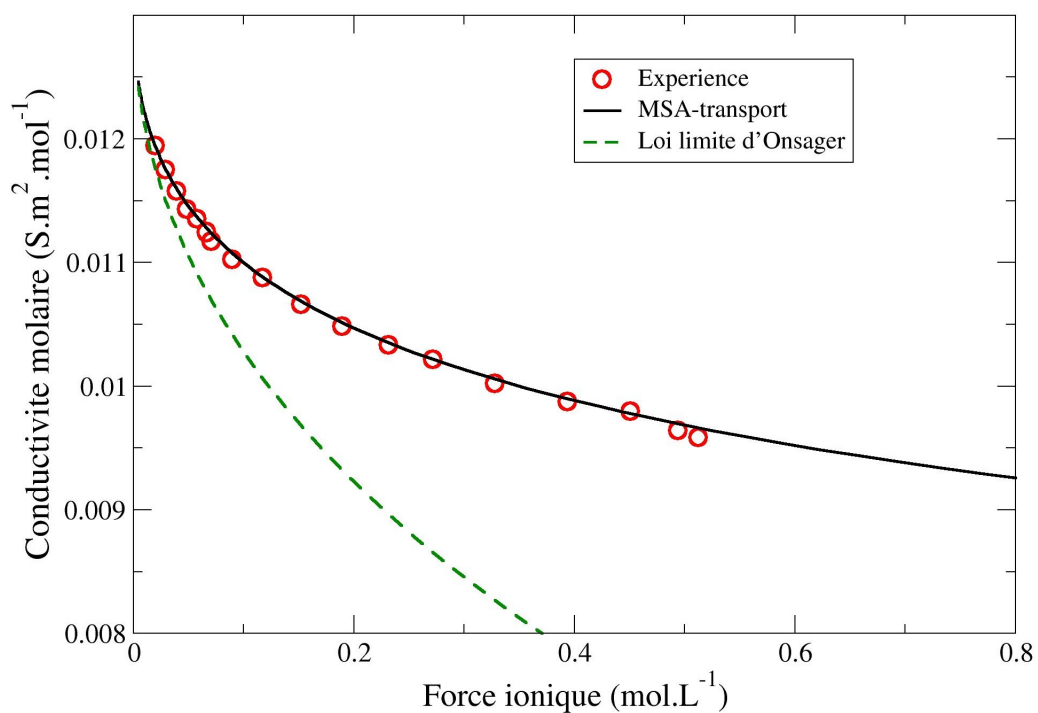


FIG. 3.4 – Conductivité électrique molaire d'un mélange LiCl, KCl et NaCl à 298 K. Concentrations initiales de 0,118 mol/L en LiCl, 0,142 mol/L en KCl et 0,252 mol/L en NaCl

la solution est progressivement diluée et la conductivité est mesurée pour différentes concentrations. La figure 3.5 représente la conductivité molaire en fonction de la force ionique totale de la solution.

Pour les deux expériences la conductivité calculée par la théorie MSA-transport (courbe noire) est en très bon accord avec nos valeurs expérimentales (cercles rouges). Pour les mélanges de LiCl, KCl, NaCl et KBr, MgCl₂, l'AARD est respectivement de 0,3% et 0,6 % ce qui est très bon.

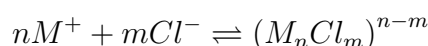
La théorie MSA-transport nous permet donc de reproduire correctement la conductivité électrique d'électrolytes simples éventuellement dissymétriques en taille et en charge jusqu'à des concentrations molaires.

Cette méthode peut servir de base pour un grand nombre d'applications. Nous allons tout d'abord nous attacher à la valider pour des systèmes micellaires qui sont des systèmes nanocolloïdaux relativement bien connus et qui ont déjà été largement étudiés au sein de l'équipe "Modélisation et Dynamique Multi-Echelles". Ceci nous permettra de confirmer que la théorie MSA-transport nous permet de décrire la conductivité de solutions contenant des colloïdes chargés comme ce sera le cas lors de l'étude des substances humiques.

3.4 Application de la théorie MSA-transport à l'étude d'un tensioactif

3.4.1 Présentation du système micellaire : le chlorure de tetradécyltriméthylammonium

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles constituées d'une longue chaîne hydrocarbonée apolaire et d'un groupement polaire (généralement ionique). Ils sont capables de former des micelles⁵ au dessus d'une certaine concentration : la concentration micellaire critique (CMC). Différents auteurs [109, 110] ont choisi d'utiliser des équilibres successifs pour décrire le phénomène de micellisation. Dans ce modèle, différentes espèces prémicellaires formées par n monomères et m contre-ions peuvent être décrites à l'aide de l'équilibre chimique suivant :



Ainsi, pour prendre en considération toutes ces espèces prémicellaires dans la théorie MSA-transport, il faudrait considérer un coefficient de diffusion D_{nm} pour chaque espèce formée. La

⁵Une micelle est un agrégat généralement sphérique de molécules possédant une tête polaire hydrophile dirigée vers le solvant et une chaîne hydrophobe dirigée vers l'intérieur.

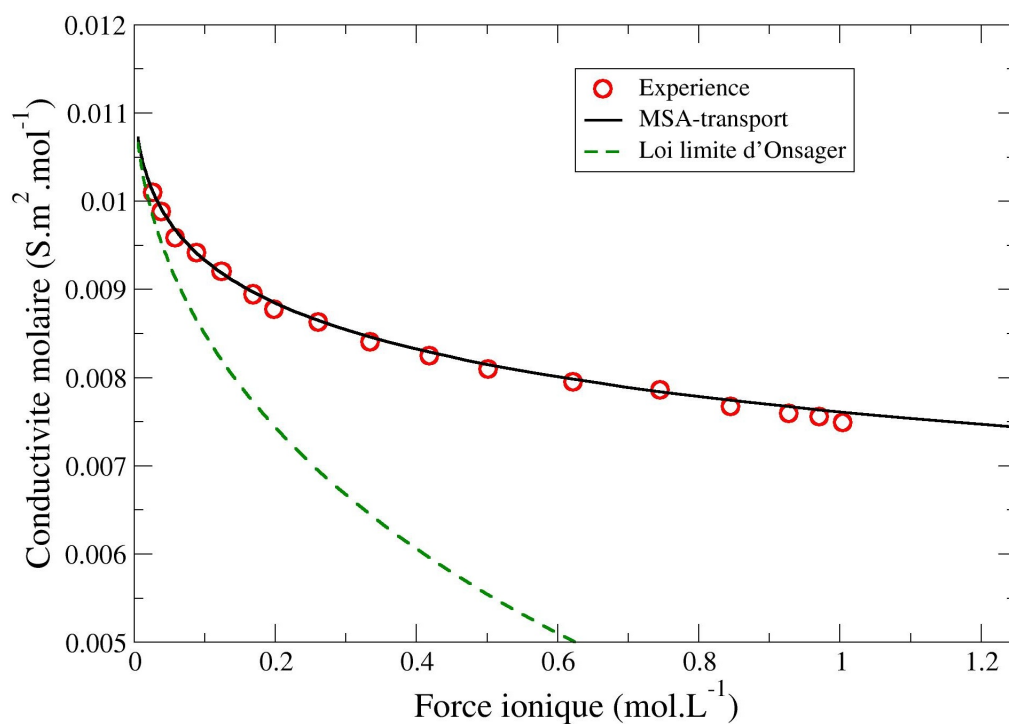


FIG. 3.5 – Conductivité électrique molaire d'un mélange KBr et MgCl₂ à 298 K. Concentrations initiales : 0,419 mol/L de KBr et 0,195 mol/L de MgCl₂

conductivité calculée serait en très bon accord avec l'expérience mais le nombre de paramètres ajustables n'est pas raisonnable.

Afin de travailler avec le minimum de paramètres ajustables, nous avons choisi de décrire le phénomène de micellisation par un modèle de pseudo-phase. En dessous de la CMC, les monomères et les contre-ions sont supposés libres en solution mais au-dessus de la CMC, les monomères s'associent pour former des micelles sphériques. La conductivité électrique est une méthode très répandue pour déterminer la CMC des systèmes micellaires. Si l'on trace la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif, il y a une rupture de pente claire au niveau de la CMC.

Récemment des mesures de conductivité ont été faites sur le chlorure de tetradecyltriméthylammonium (TTACl, formule : $C_{14}H_{29}(CH_3)_3N^+ Cl^-$) par le laboratoire de physico-chimie de l'Université de Ljubljana en Slovénie dans le cadre d'un projet bilatéral avec la France [83]. Tous les détails expérimentaux sont donnés dans la référence précédente. Le nombre d'agrégation n_{agg} (obtenu par fluorescence) est estimé à 52 ± 3 et la CMC à $5,53 \pm 0,45$ mmol/L. La conductivité de TTACl a été mesurée à différentes concentrations mais également à différentes températures (entre 5 et 45°C).

3.4.2 Application de la théorie MSA-transport

Détermination du coefficient de diffusion du monomère en-dessous de la CMC

La figure 3.6 représente la conductivité molaire en fonction de la racine de C la concentration totale en monomère. La conductivité molaire est ici définie comme $\Lambda = \chi/C$ avec C la concentration totale en monomère. La représentation de la conductivité molaire en fonction de \sqrt{C} permet de mieux appréhender la rupture de pente avant et après la CMC que les représentations usuelles de la conductivité spécifique en fonction de C .

Pour des concentrations en monomère inférieures à la CMC, on ne considère que deux espèces en solution : le monomère (TTA^+) et son contre-ion (Cl^-). Le rayon et le coefficient de diffusion du chlorure sont déjà connus, les deux paramètres à ajuster sont donc le rayon et le coefficient de diffusion à dilution infinie du monomère. En supposant que le monomère a globalement une forme sphérique en solution, on peut alors appliquer la relation de Stokes-Einstein qui permet de relier le coefficient de diffusion et le rayon hydrodynamique du monomère. Dans ce cas le seul paramètre ajustable restant pour des concentrations inférieures à la CMC est D_{mon}° .

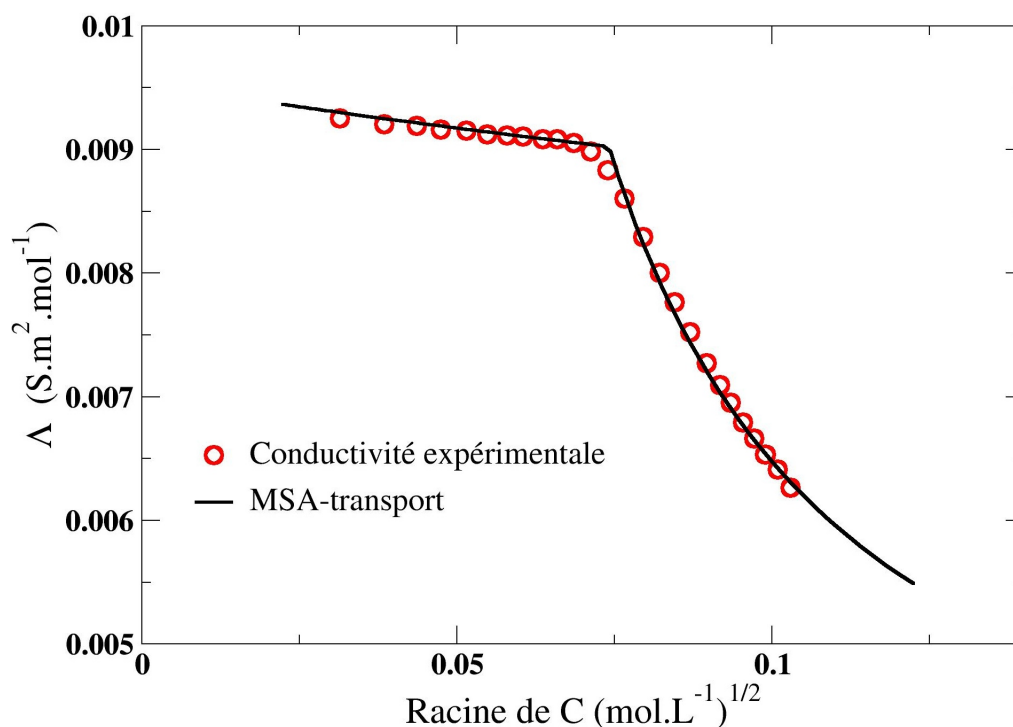


FIG. 3.6 – Conductivité électrique molaire d’une solution de TTACl à 298 K et en fonction de la racine de la concentration totale en tensioactif.

Détermination de la charge effective de la micelle au dessus de la CMC

Pour des concentrations en monomère supérieures à la CMC, on suppose qu’il y a trois espèces en solution : les monomères (à la concentration de la CMC), les micelles (formées de n_{agg} monomères et de contre-ions adsorbés en surface pour compenser la charge des têtes hydrophiles) et les contre-ions non adsorbés restants en solution. Nous supposons également que les micelles ont une forme sphérique en solution et qu’on peut estimer leur rayon à l’aide de la formule suivante [111, 112] :

$$r_{mic} = 1.50 + 1.26n_C \text{ (en } \text{Å}) \quad (3.22)$$

avec n_C le nombre de carbones de la chaîne hydrocarbonée. Ceci nous donne donc un rayon de 20,4 angströms pour la micelle de TTACl. On suppose que la taille des micelles est constante quelles que soient la température et la concentration de la solution. En supposant également que les micelles ont une forme sphérique, le coefficient de diffusion de la micelle est calculé pour chaque température à partir du rayon grâce à la relation de Stokes-Einstein (2.1). Ce modèle est réaliste grâce au phénomène de diffusion rotationnelle et à l’échange permanent entre mo-

TAB. 3.2 – Valeurs du coefficient de diffusion du monomère à dilution infinie, de la charge apparente de la micelle, du degré de dissociation, et du coefficient AARD en fonction de la température

$T(K)$	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
D_{mon}^0 ($10^{-10} m^2.s^{-1}$)	2.45	3.00	3.70	4.35	5.10	5.80	6.60	7.70	8.60
z_{mic}	17	17	18	18	19	20	21	23	24
α	0.33	0.33	0.35	0.35	0.37	0.38	0.40	0.44	0.46
AARD (%)	0.72	0.71	1.37	1.01	0.54	0.66	1.14	1.77	2.53

nomères et micelles. De plus les expériences sont réalisées à des fréquences assez basses (1-10 kHz) qui ne déforment pas la micelle [113].

Ainsi le seul paramètre ajustable pour reproduire la conductivité expérimentale au-dessus de la CMC est la charge effective de la micelle z_{mic} égale au nombre d'agrégation n_{agg} moins la charge des contre-ions condensés.

Le tableau 3.2 présente les valeurs de D_{mon}^0 et z_{mic} pour TTACl en fonction de la température. Ce tableau présente aussi le degré de dissociation α qui dépend de la charge effective de la micelle et du nombre d'agrégation :

$$\alpha = \frac{z_{mic}}{n_{agg}}$$

où $1 - \alpha$ représente la proportion des têtes hydrophiles dont la charge est compensée par un contre-ion adsorbé. La valeur de α peut également être évaluée à partir du ratio des pentes lorsque l'on trace la conductivité spécifique en fonction de C [114, 115, 116]. Ces valeurs sont données dans le tableau 1 de la référence [117] et sont en très bon accord avec nos résultats.

Les résultats montrent une augmentation nette à la fois du coefficient de diffusion du monomère mais aussi de la charge effective de la micelle et du degré de dissociation avec la température. La condensation des contre-ions semble plus difficile aux températures les plus élevées. En effet, lorsque l'agitation thermique est élevée, les interactions entre les espèces sont relativement plus faibles.

Cependant, il est important de noter que le nombre d'agrégation du TTACl a été considéré comme constant quelles que soient les concentrations ou les températures considérées. Cela n'est probablement pas le cas [118] et les résultats doivent donc être interprétés avec les précautions nécessaires.

3.4.3 Cas des tensioactifs avec des chaînes plus courtes : DeTACl et DTACl

En même temps que l'étude du TTACl, l'équipe de Ljubljana a également réalisé des expériences de conductimétrie dans les mêmes conditions expérimentales pour le DeTACl (chlorure de decyltriméthylammonium, $C_{10}H_{21}(CH_3)_3N^+ Cl^-$) et le DTACl (chlorure de dodecyltriméthylammonium, $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+ Cl^-$). Ces deux systèmes micellaires présentent une CMC bien supérieure à celle du TTACl. Mais il nous a été impossible de reproduire la conductivité expérimentale de ces deux systèmes comme nous venons de le montrer pour TTACl. La conductivité expérimentale étant bien plus basse que la conductivité calculée (en particulier avant la CMC), ceci nous a permis de mettre en évidence un phénomène de prémicellisation avant la CMC pour ces deux tensioactifs.

La théorie MSA, qui permet de calculer des coefficients d'activité plus pertinents que ceux donnés par la théorie Debye-Hückel étendue pour des concentrations élevées (prise en compte du volume exclus des ions), nous a donc permis de prendre en compte une constante d'association entre le monomère et ses contre-ions. Cette constante d'association a pu être ajustée afin de reproduire la conductivité avant la CMC. Nous avons également déterminé la charge effective des micelles de DeTACl et DTACl pour différentes températures comme pour l'étude de TTACl.

Tous les résultats et détails de cette étude sont donnés dans l'annexe B.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté puis validé la théorie MSA-transport généralisée à un nombre quelconque d'espèces en solution. Des expressions explicites des corrections ont été décrites. Elles présentent l'avantage d'être analytiquement solubles. Nous avons ensuite validé cette théorie en comparant les résultats expérimentaux obtenus pour des mélanges d'ions simples avec la conductivité calculée, et les résultats sont en excellent accord. Les seuls paramètres inconnus pour cette étape sont les rayons des ions : ils ont été déterminés à partir de la conductivité d'électrolytes binaires et ont été utilisés ensuite pour calculer la conductivité des mélanges.

Nous avons ensuite testé cette théorie MSA-transport pour déterminer le coefficient de diffusion d'un monomère et la charge effective d'une micelle pour un système micellaire. Les résultats obtenus sont également en très bon accord avec la littérature. Le traitement théorique précédemment développé a été appliqué à la description de mélanges quelconques de petits électrolytes et d'espèces de charge et de taille élevées telles que les micelles. Ce modèle MSA-transport permet de bien rendre compte quantitativement de la conductivité de ces systèmes physico-chimiques.

Nous allons donc pouvoir appliquer cette méthode aux substances humiques ainsi qu'à l'acide polyacrylique et pouvoir ainsi estimer leur charge effective et leur taille en solution pour différentes conditions de pH et de force ionique. Ce sont ces travaux qui sont présentés dans les deux derniers chapitres.

Chapitre 4

Evolution de la taille et de la charge effective de substances humiques et de polymères modèles en fonction du pH

Sommaire

4.1	Introduction	77
4.2	Partie expérimentale	80
4.2.1	Composés étudiés	80
4.2.2	Méthodes expérimentales	80
	Conductimétrie haute précision	80
	Diffusion de lumière dynamique (DLS)	81
	Microscopie à force atomique (AFM)	82
4.3	Résultats et discussion	83
4.3.1	Conductimétrie	83
4.3.2	Diffusion de lumière Dynamique	87
4.3.3	Microscopie à force atomique	88
4.4	Conclusion	90

4.1 Introduction

Ce chapitre est basé sur la publication parue en 2010 dans Colloids and Surfaces A. [119] présentée dans l'Annexe B.

Deux paramètres au moins sont nécessaires pour mieux comprendre la mobilité et le comportement ces colloïdes environnementaux : leur taille et leur charge. En effet, la taille des

substances humiques influencera fortement leur mobilité et leur charge négative favorise la complexation des radionucléides positivement chargés. La complexation entre la MON et les polluants va également modifier les interactions existantes entre les argiles et la MON [120, 121] et ainsi affecter la mobilité de cette dernière.

Afin de mettre au point une méthode robuste avant d'étudier éventuellement la MON du Callovo-Oxfordien en elle-même, nous avons analysé deux acides humiques (AH) de référence (provenant d'Aldrich, et de la Suwannee River (SRHA)), qui sont plus facilement accessibles et relativement bien connus. Des acides fulviques (AF) ainsi que la matière organique provenant de la Suwannee River ont également été étudiés à titre de comparaison. L'acide polyacrylique (PAA) a également été analysé.

La charge des substances humiques est principalement due à la déprotonation des groupements carboxyliques et phénoliques en fonction du pH de la solution [14]. On pourra noter que la charge du PAA n'est elle due qu'à la déprotonation de groupements carboxyliques. La méthode la plus utilisée pour déterminer la charge des substances humiques est le dosage acido-basique [35, 122]. Elle permet d'accéder facilement aux nombres de groupements carboxyliques et phénoliques pour une quantité donnée de substances humiques en solution. Cependant cette méthode peut présenter des défauts comme des phénomènes d'hystérésis et l'on ne peut pas assurer avec certitude que tous les sites acido-basiques sont effectivement accessibles et capables de réagir avec la base ou l'acide ajouté [5].

Les modèles les plus utilisés pour interpréter les courbes de dosage et en séduire la charge des substances humiques sont les suivants :

- Le « model VI » développé par Tipping (1998) [123] fondé sur une description discrète de la distribution des sites des SH avec des paramètres incluant l'effet d'hétérogénéité,
- Le modèle NICA-Donnan (Kinniburgh et al., 1999) [124], fondé sur une description continue de la distribution des sites des SH.

Il existe également d'autres modèles moins utilisés mais également une autre méthode de dosage qualifiée d'indirecte, par $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ qui permettent respectivement de doser l'acidité totale et le nombre de groupements carboxyliques [125, 45].

Dans les résultats présentés par Ritchie et al. [35], on voit que la plupart des charges obtenues sont cohérentes. On observe un faible écart-type entre les résultats obtenus par une méthode donnée. D'un autre côté, lorsque l'on compare différentes méthodes, la quantité de sites acido-basiques d'une substance humique donnée peut varier fortement (jusque 50 %).

La taille des substances humiques a déjà été déterminée par des techniques très variées telles que la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) [41, 126], la microscopie électronique à transmission (TEM) [27, 127], la microscopie à force atomique (AFM) [128], l'"environmental scanning electron microscopy" [128], la diffusion dynamique de la lumière (DLS) [129] et aussi

la "flow field-flow-fractionation" (FFFF) [39]. La SEC et la FFFF permettent de déterminer les masses molaires des substances humiques. Celles-ci sont comprises, dans les références présentées, entre 800 et 2000 Da pour les AF et entre 4000 et 20000 Da pour les AH. En TEM, les SH forment des réseaux micrométriques et de nombreux agrégats. En AFM, par contre, la taille mesurée est aux alentours de 2 nm. Enfin, en DLS, les résultats peuvent varier entre 0,5 et 300 nm.

Les résultats de la littérature ne sont donc pas toujours cohérents entre eux et il est assez difficile d'avoir une idée claire et précise de la taille des substances humiques.

La taille et la charge des substances humiques ont été déterminées à différents pH par une méthode originale : la conductimétrie haute précision associée à la théorie MSA-transport présentée dans le chapitre précédent. Dans le cadre de cette première application, les nanocolloïdes étudiés sont alors considérés comme des sphères impénétrables : nous supposons que les substances humiques sont des sphères dures et que toutes les charges sont présentes à leur surface. Ce même modèle a déjà été utilisé avec succès pour décrire des colloïdes variées tels que des micelles ou des laponites. Comme nous l'avons dit précédemment cette méthodologie a déjà été utilisée pour déterminer les propriétés électrocinétiques de colloïdes chargés en solution aqueuse [84, 81, 83]. Les charges effectives obtenues par cette méthode et présentées dans la suite de ce travail seront comparées de manière systématique aux charges obtenues par dosages acido-basique présentées dans la littérature.

Nous avons également réalisé des expériences d'AFM et de DLS et nous avons comparé les tailles mesurées par ces deux techniques avec celles obtenues par conductimétrie. Toutes les expériences ont été effectuées à des pH basiques afin d'être en accord avec les conditions expérimentales : au sein de l'argilite saine, le pH est de 7,2 mais il est environ égal à 13 au contact des galeries en béton. La corrélation entre les différents résultats expérimentaux nous permet de dépasser les limites intrinsèques de chaque méthode expérimentale.

Ces expériences ont mis en évidence la nature supramoléculaire des acides humiques qui sont composés de petites entités unitaires ayant un diamètre d'environ 2 nm. Les acides fulviques et la matière organique semblent avoir une taille moyenne plus faible entre 1,5 et 1,8 nm.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante : la démarche expérimentale pour chacune des techniques est présentée dans la partie suivante et la partie 4.3 présente et discute les différents résultats et une discussion de ces derniers.

4.2 Partie expérimentale

4.2.1 Composés étudiés

Dans cette partie nous avons étudié les acides humiques provenant d'Aldrich (et purifiés selon la méthode présentée dans le chapitre introductif) et les acides humiques de la Suwannee River. Les acides fulviques ainsi que la matière organique de la Suwannee River ont également été analysés. Toutes ces substances humiques seront comparées à l'acide polyacrylique (sous forme de polyacrylate de sodium) à deux masses molaires différentes : 5100 et 2100 g/mol. Le PAA ainsi que les substances humiques de la Suwannee River ont été utilisés sans aucune purification supplémentaire.

4.2.2 Méthodes expérimentales

Les substances humiques et le PAA ont été étudiés en solution sans sel ajouté et à différents pH par trois différentes méthodes expérimentales complémentaires : la conductimétrie haute précision, la microscopie à force atomique (AFM) et la diffusion de lumière dynamique (DLS). Pour chaque méthode, nous avons travaillé dans une gamme de concentration adéquate afin de pouvoir distinguer les tailles individuelles des nanocolloïdes et également éviter un trop grand nombre d'agrégats.

Conductimétrie haute précision

Les expériences de conductivité ont été effectuées à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ et la conductance mesurée à l'aide d'un pont Wayne Kerr 6425A. La constante de la cellule utilisée est de $0,1739 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$. En pratique, la solution initiale est à une concentration relativement élevée en nanocolloïdes (environ 10 g.L^{-1}). Le pH des solutions a été ajusté en ajoutant de petites quantités de NaOH concentré. Les solutions sont alors laissées à équilibrer pendant 12h avant toute mesure. La solution initiale est alors progressivement diluée avec une solution de NaOH au même pH que la solution initiale jusqu'à atteindre une concentration en nanocolloïdes aux alentours de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$.

Les expériences de conductimétrie ne peuvent pas être réalisées pour des concentrations en nanocolloïdes en dessous de $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ car, à ces concentrations, la conductivité due aux ions Na^+ et OH^- est bien supérieure à celle des nanocolloïdes. Toutes les solutions ont été préparées par pesée. La densité de chaque solution a été mesurée pour convertir les molalités en molarités.

La masse moléculaire des substances humiques a également été estimée par densimétrie. La densité relative des acides humiques en solution a été évaluée à $d_{HA}=1,45$. La masse volumique

d'une particule d'acide humique s'écrivant de la manière suivante :

$$\rho_{HA} = \frac{W_{\text{particule AH}}}{V_{\text{particule AH}}}$$

avec $W_{\text{particule AH}}$ et $V_{\text{particule AH}}$, respectivement la masse et le volume d'une particule d'acide humique. Si l'on suppose que les acides humiques ont une forme sphérique, la masse molaire M_{HA} d'une particule d'AH devient [14] :

$$M_{HA} = \rho_{HA} \cdot N_A \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot R_{HA}^3$$

avec R_{HA} le rayon d'une particule d'acide humique. La même méthode a été utilisée afin d'estimer la masse molaire moyenne des particules d'acides fulviques et de la matière organique.

D'un point de vue pratique, les valences des petits ions (Na^+ ou OH^-) et leur coefficients de diffusion à dilution infinie ont été tirés de la littérature [72]. La taille et la charge des espèces sont considérées comme constantes quelle que soit leur concentration. La charge effective z_{eff} des colloïdes (AH, AF, MON ou PAA) intervient dans l'équation (3.1). Cette charge est ajustée afin de reproduire les points les plus dilués de la conductivité expérimentale. En effet, dans des conditions diluées, la théorie MSA-transport tend vers la loi limite de conductivité en \sqrt{C} . A ces faibles concentrations, les corrections dues aux termes d'interaction de sphères dures correspondant à la taille finie des colloïdes sont négligeables. Une fois que la charge effective a été fixée, le rayon du colloïde- et donc son coefficient de diffusion selon la relation de Stokes-Einstein (2.1)- est ajusté afin de reproduire les autres points expérimentaux.

Les résultats obtenus par cette technique sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre.

Diffusion de lumière dynamique (DLS)

Les expériences de DLS ont été effectuées à 25°C à l'aide d'un NanoZS Zetasizer (Malvern Instruments Ltd, UK). Cette technique nous permet de déterminer le rayon hydrodynamique de colloïdes mais est très sensible aux agrégats et aux poussières. Ainsi les échantillons à étudier ont été filtrés avant les différentes mesures. Les solutions d'acide polyacrylique (5100 g/mol) et d'acides fulviques ont des concentrations comprises entre 5 et 15 % en masse et un pH d'environ 7 et ont été filtrées sur des filtres ayant une taille de pore de 20 nm (Whatman).

Cette méthode n'a pas pu être appliquée à la filtration des acides humiques car ceux-ci restent adsorbés de manière irréversible sur le filtre. Ainsi, les AH ont été filtrés par dialyse afin d'enlever la majorité des agrégats et des poussières. Une solution d'AH Aldrich purifiés à une concentration de 38,6 g/L et de pH=6,5 est versée dans un sac de dialyse ayant un seuil de coupure de 6000 - 8000 Da. Cette membrane est ensuite placée dans un bain contenant un

grande quantité de NaCl afin de diminuer la pression osmotique et d'éviter le gonflement du boudin de dialyse. Les molécules d'AH ayant une masse inférieure à 8000 Da peuvent diffuser dans la solution extérieure. Quand l'équilibre est atteint, la solution extérieure contenant les "petits" AH est placée dans une seconde membrane de dialyse ayant cette fois-ci un seuil de coupure de 100 Da. Cette seconde membrane est placée dans un bain extérieur contenant 20 % en masse de polyéthylène glycol (PEG - 35 kDa). Le rôle de ce polymère est d'appliquer une compression osmotique sur la membrane afin de concentrer la solution intérieure contenant les acides humiques. Cette étape nous permet également de dessaler la solution intérieure.

La solution finale a une concentration en AH de 4,8 g/L et de 0,3 mol/L en NaCl. Cette concentration en AH a été déterminée par spectrométrie UV-visible après calibration. Pour les expériences de DLS, la solution finale est diluée 20 fois avec de l'eau déionisée. La solution contient donc alors 0,24 g/L d'acides humiques et 0,015 mol/L de NaCl.

Que ce soit pour les AH, AF ou le PAA, la concentration finale après filtration se situe entre 0,2 et quelques g/L. En dessous de ces concentrations, l'intensité diffusée est trop faible pour être mesurée. D'un autre côté, si les échantillons sont trop concentrés, l'intensité est alors principalement due aux agrégats (l'intensité diffusée est proportionnelle au rayon des particules à la puissance 6).

Microscopie à force atomique (AFM)

Pour les expériences d'AFM, les acides humiques et fulviques ont été dilués dans de l'eau déionisée à une concentration de 1 mg/L et le pH a été ajusté par ajout de soude concentrée. Une goutte de 5 μ L de solution est ensuite déposée sur une surface de mica clivée (1 cm²) et laissée à évaporer à environ 50°C dans une boîte de Petri.

Les images ont été enregistrées en mode oscillant à l'aide d'un microscope Nanoscope III (Digital Instruments). Une description détaillée de cette technique a été faite dans le chapitre 2.

Pour l'AFM, les concentrations sont très faibles comparées à celles utilisées pour les expériences de conductimétrie et de DLS mais comme il y a une phase d'évaporation du solvant avant la mesure, il est important d'avoir une concentration suffisamment basse pour éviter les agrégats. En effet, pour des concentrations en solutions supérieures à 10 mg/L, il ne nous est plus possible de voir la surface du mica. Dans ces conditions, une mesure précise de la hauteur des particules devient alors impossible.

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Conductimétrie

Acides humiques (AH)

Différentes solutions d'acides humiques purifiés ont été étudiés par conductimétrie sans sel ajouté à différents pH : 8, 10 et 12. Un exemple de résultats expérimentaux obtenus à pH 10 pour les AH Aldrich est présenté figure 4.1. Pour ce système, l'AARD (Absolute Average Relative

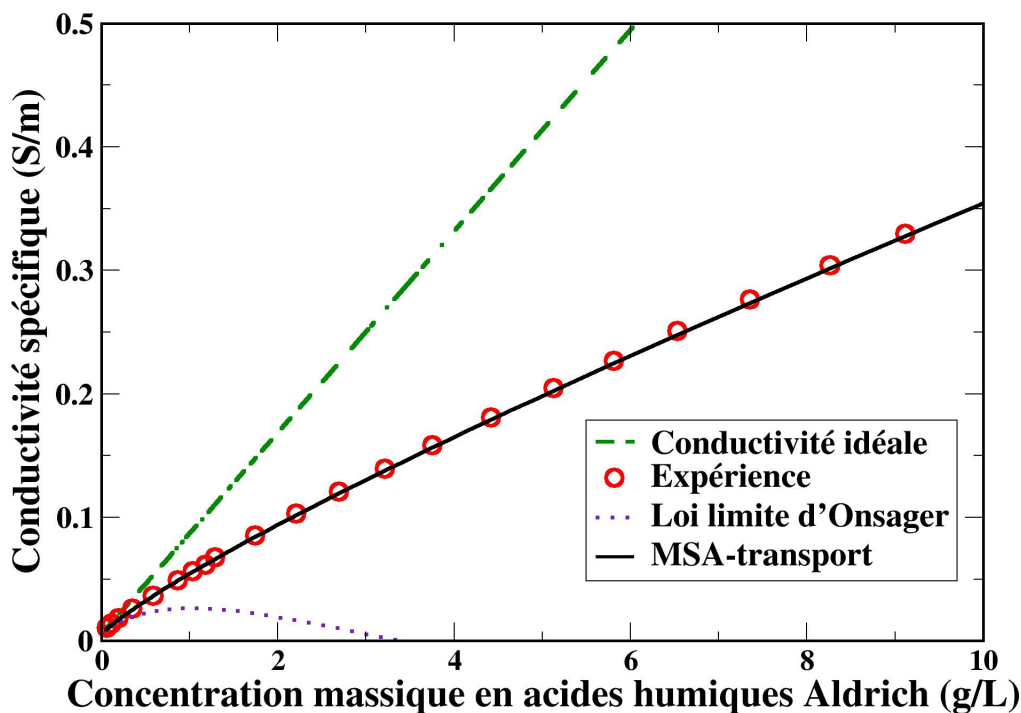


FIG. 4.1 – Conductivité électrique d'une solution d'AH Aldrich purifiés à pH=10 et à 298 K en fonction de la concentration massique en AH.

Deviation) calculé est de 1,73 %, ce qui indique un bon accord entre les résultats expérimentaux et la théorie MSA-transport.

La courbe continue représente le meilleur ajustement de la conductivité spécifique obtenu par la théorie MSA-transport. A titre de comparaison, nous avons également tracé la conduc-

TAB. 4.1 – Valeurs des diamètres et charges effectives de AH Aldrich purifiés. ^a Ref. [3], ^b Ref. [4]

pH	8	10	12
diamètre (nm) (± 0.1 nm)	2.2	2.2	2.2
$z_{\text{eff}} \pm 1e$	-15e	-19e	-22e
$z_{\text{eff}} \pm 0.2$ (mmol/g)	-3.3	-3.9	-4.3
Charge (littérature) (mmol/g)	-3.7 ^a	-4.5 ^a	-5.34 ^b

tivité idéale (pointillés longs en vert) avec les même paramètres que pour la théorie MSA-transport. Lors du calcul de la conductivité idéale, aucune interaction entre les espèces n'est considérée, ce qui est évidemment faux dans le cas de solutions concentrées avec des nanocolloïdes chargés. La loi limite d'Onsager est également tracée (pointillés courts violet) et nous pouvons voir que celle-ci diverge rapidement.

La même étude a également été effectuée à pH=8 et pH=12. Les valeurs des diamètres et des charges effectives des acides humiques Aldrich (exprimées comme valence et en mmol de charges par gramme d'AH) sont résumées dans le tableau 4.1.

Connaissant le rayon, la masse moléculaire des acides humiques a été approximée à 4900 g/mol selon l'expression présentée dans la partie précédente. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature [130, 131].

Il y a un relativement bon accord entre nos charges effectives et celles présentées dans la littérature. Nos valeurs sont systématiquement plus basses car nous mesurons la charge effective et la condensation de contre-ions est alors prise en compte. Les charges trouvées dans la littérature ont été obtenues par des dosages acido-basiques, il s'agit alors de charges structurales.

Les AH de la Suwannee River ont également été étudiés à pH=8,5. Nous avons obtenu des résultats similaires que pour ceux des AH Aldrich. Le diamètre est d'environ 2,2 nm, la charge apparente de -14e, ce qui correspond à une quantité de charges de -2,9 mmol/g. Ritchie et Perdue [5] ont trouvé par dosage une charge d'environ -5 mmol/g au même pH, ce qui est un peu supérieur mais toujours cohérent avec nos résultats en tenant compte de ce qui a été dit précédemment.

Même si ces deux acides humiques ont des origines géologiques différentes, ils ont globalement la même charge et taille en solution pour des pH comparables.

Acide polyacrylique (PAA)

Nous avons étudié deux acides polyacryliques ayant une masse moléculaire (moyennée en masse) différente : 5100 et 2100 g/mol. Le PAA 5100 possède environ 54 unités monomères,

c'est à dire 54 groupements -COOH susceptibles d'être chargés en solution, tandis que le PAA 2100 en a environ 22. Le PAA est un polymère linéaire, mais sera considéré comme une sphère en solution dans la suite de ce travail. Ceci est évidemment une approximation : on tient alors compte des changements de conformations de la molécule dûs à l'agitation thermique et au léger repliement de la chaîne électrolytique.

La conductivité spécifique du PAA 5100 à pH=10 est présentée figure 4.2.

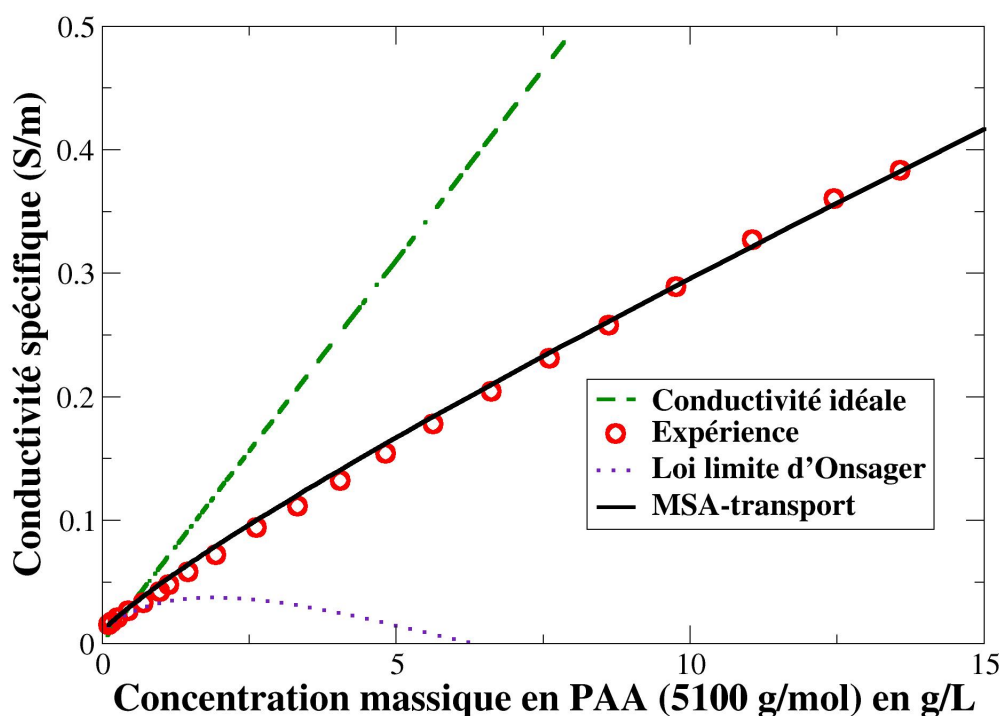


FIG. 4.2 – Conductivité électrique d'une solution de PAA 5100 à pH=10 et à 298 K en fonction de la concentration massique en PAA

Pour cette expérience, l'AARD est égal à 1,18 % ce qui indique un très bon accord entre l'ajustement de la théorie MSA-transport et les résultats expérimentaux. De la même manière que pour les acides humiques, tous les résultats obtenus par conductimétrie pour le PAA 5100 ont été résumés dans le tableau 4.2. On peut remarquer que le diamètre de moindre approche du PAA est aux alentours de 2,2 nm alors que sa longueur calculée en conformation étirée est de 12,2 nm, ce qui correspond à une moyenne sur les différentes configurations du PAA.

TAB. 4.2 – Valeurs des diamètres et charges effectives du PAA 5100 en fonction du pH

pH	8	10	12
diamètre (nm) (± 0.1 nm)	2.15	2.15	2.20
$z_{\text{eff}} \pm 1e$	-15e	-16e	-21e
$z_{\text{eff}} \pm 0.2$ (mmol/g)	-2.9	-3.1	-4.1

TAB. 4.3 – Valeurs des diamètres et charges effectives des acides fulviques, ^a Ref. [5], ^c Ref. [6]

pH	9	10	12
diamètre (nm) (± 0.1 nm)	1.5	1.6	1.5
$z_{\text{eff}} \pm 1e$	-11e	-12e	-15e
$z_{\text{eff}} \pm 0.2$ (mmol/g)	-4.2	-4.6	-5.2
Charge (littérature) (mmol/g)	-6.2 ^a	-6.7 ^a	-7.41 ^c

Ces résultats confirment que le PAA 5100 peut être considéré comme un bon analogue des substances humiques, au moins pour la taille et la charge en solution. La taille du PAA ne semble pas varier avec le pH tout comme pour les acides humiques.

De la même manière, nous avons également mesuré la conductivité du PAA 2100 aux pH 8 et 10 et les charges effectives sont respectivement -6,3e et -7,0e pour un diamètre moyen de 1,4 nm dans les deux cas. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour le PAA 5100 (taille environ 1,5 fois plus faible et environ 30 % de groupements -COOH déprotonés).

Acides fulviques (AF)

Les acides fulviques provenant de la Suwannee River ont également été étudiés à trois différents pH (9, 10 et 12) : leur diamètre et leur charge effective ont été déduites comme précédemment et les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 4.3. En connaissant le rayon des acides fulviques, il nous est possible d'estimer le poids moléculaire à environ 2900 g/mol, ce qui est légèrement supérieur aux valeurs trouvées dans la littérature (autour de 2000 g/mol) [39, 131, 132, 133]. Ceci peut être dû à un phénomène d'agrégation ou bien à la polydispersité.

Comme pour les AH ou le PAA, la charge effective des AF varie sensiblement lorsque le pH augmente. Cependant, lorsque l'on compare les valeurs de charge effective exprimées en mmol de charges/g, on s'aperçoit que les acides fulviques sont plus densément chargés que les AH ou le PAA pour un pH donné. Ceci implique que le PAA 2100, malgré une taille similaire aux AF, ne peut être considéré comme un analogue en solution : il n'est pas assez densément chargé.

Matière organique naturelle (MON)

La conductivité de la matière organique prélevée dans la Suwannee River a été mesurée à un pH de 8,8. Comme la matière organique est composée de plusieurs constituants (acides fulviques, acides humiques et quelques autres composés organiques solubles), nous pouvons seulement déterminer un diamètre moyen qui est égal à 1,8 nm et une charge effective moyenne de -12e. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus pour les acides fulviques, ce qui impliquerait qu'ils soient les composés majoritaires de la MON de la Suwannee River. Toute fois il faut noter que la conductimétrie est plus sensible aux petites particules qu'aux grosses (signal proportionnel à $1/R$).

Cette première étude nous montre que la conductimétrie associée à la théorie MSA-transport est une méthode adaptée pour l'étude de polyélectrolytes nanométriques. Les résultats obtenus par conductimétrie sont globalement en bon accord avec la littérature. Bien sûr, les diamètres obtenus sont des diamètres moyens et ne reflètent pas la polydispersité des nano-colloïdes ni la complexité de leur géométrie.

On peut noter également que si la conductimétrie est une méthode plus sensible aux petits colloïdes qu'aux gros, on peut toutefois détecter la présence d'agrégats. Afin de s'en assurer, nous avons réalisé une expérience de conductimétrie avec des acides humiques à pH=3 (dans un domaine de pH où ils sont donc très faiblement solubles). Nous avons trouvé une charge effective de -3e et un diamètre moyen de 9,2 nm, ce qui est bien plus grand que la taille trouvée en milieu basique (2,2 nm).

4.3.2 Diffusion de lumière Dynamique

Acides humiques (AH)

Le diamètre des acides humiques Aldrich après ultrafiltration a été mesuré plusieurs fois pour un même échantillon. Durant ces mesures, aucun phénomène d'agrégation avec le temps n'a été observé. Le diamètre moyen obtenu est de $5,7 \pm 2,0$ nm. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par conductimétrie mais cela peut être dû à la polydispersité des échantillons, d'autant que la diffusion de lumière est très sensible aux agrégats et poussières. (On rappelle que l'intensité diffusée est proportionnelle au rayon des particules à la puissance 6)

Les échantillons analysés avaient un pH compris entre 8 et 12 mais aucune influence du pH sur la taille des particules n'a été observée. De plus, malgré une filtration des échantillon à travers une membrane ayant un seuil de coupure de 6000-8000 Da, des particules ayant un diamètre supérieur à 300 nm ont été observées dans les échantillons. Toutes les poussières ayant dû être enlevées par la filtration, ces particules doivent donc provenir de l'agrégation de petite uni-

tés d'acides humiques. Cette observation nous permet de confirmer la nature supramoléculaire des acides humiques [134].

Acide polyacrylique (PAA)

Des solutions contenant du PAA 5100 ont également été étudiées par DLS. Comme pour les acides humiques, chaque échantillon a été analysé plusieurs fois de suite et aucune agrégation dans le temps n'a été observée. Le diamètre hydrodynamique moyen mesuré pour le PAA est de $2,02 \pm 0,35$ nm. Cette taille est en très bon accord avec les résultats obtenus par conductimétrie et proche de ceux obtenus pour les acides humiques. Le diamètre des particules de PAA 2100 n'a pas pu être mesuré car ces particules sont trop petites et leur taille se situe en dessous de la limite de détection de l'appareil. En 2006, Baigorri et al. [135] ont trouvé un diamètre hydrodynamique de 0,8 nm pour des colloïdes de PAA (1200 g/mol) par DLS, ce qui est cohérent avec nos résultats.

Acides fulviques (AF)

Les acides fulviques provenant de la Suwannee River ont également été étudiés et nous avons obtenu un diamètre moyen de $0,95 \pm 0,25$ nm. Cette taille est plus petite que celle obtenue par conductimétrie mais l'échantillon semble être très polydisperse (écart-type élevé).

4.3.3 Microscopie à force atomique

Trois solutions contenant des acides humiques Aldrich purifiés à 1 mg/L ont été préparées à différents pH : 8, 10 et 12. A cette concentration, il est possible de distinguer des molécules individuelles qui apparaissent relativement monodisperses (écart-type de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres) et quelques agrégats. Les figures 4.3, 4.4 et 4.5 représentent respectivement la topologie de la surface après adsorption et séchage d'AH Aldrich aux pH 8, 10 et 12. Nous pouvons observer que ces trois images sont très similaires, ce qui confirmerait que le pH n'a pas d'influence visible sur la taille des acides humiques.

Comme les acides humiques Aldrich sont relativement bien isolés, nous pouvons mesurer la hauteur de chaque particule sur les clichés AFM. Ce comptage est effectué de manière systématique pour plusieurs images (typiquement une dizaine) pour un même pH. Les histogrammes présentés sur la figure 4.6 représentent la fréquence des hauteurs mesurées pour chaque pH.

Il n'est pas inattendu d'observer en AFM des tailles plus petites que celles obtenues par conductimétrie ou DLS. Ceci est dû au processus de séchage des AH qui tendent alors à s'étaler sur le mica. Pour chaque pH, le maximum de la distribution se situe entre 0,9 et 1,1 nm ce qui est cohérent avec les résultats présentés dans la littérature [40, 136, 137]. Il semble qu'il y ait plus d'agrégats à pH 10, qu'aux pH 8 et 12 mais ceci peut être tout simplement dû à un effet

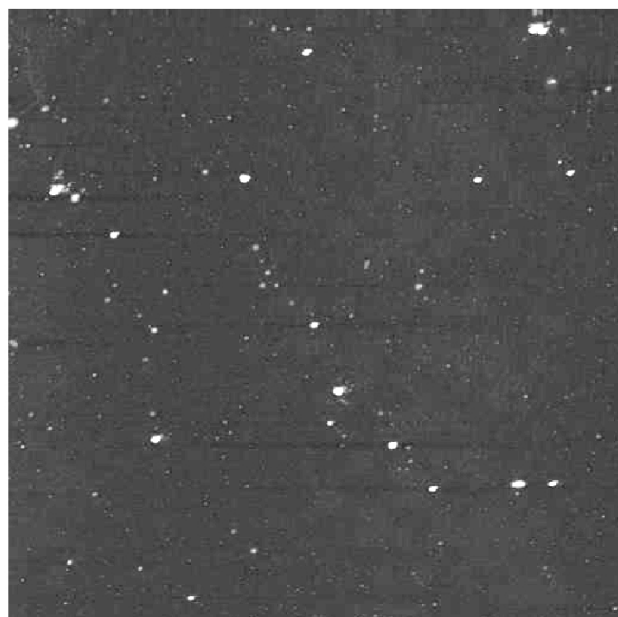


FIG. 4.3 – Cliché AFM d’AH Aldrich à pH 8

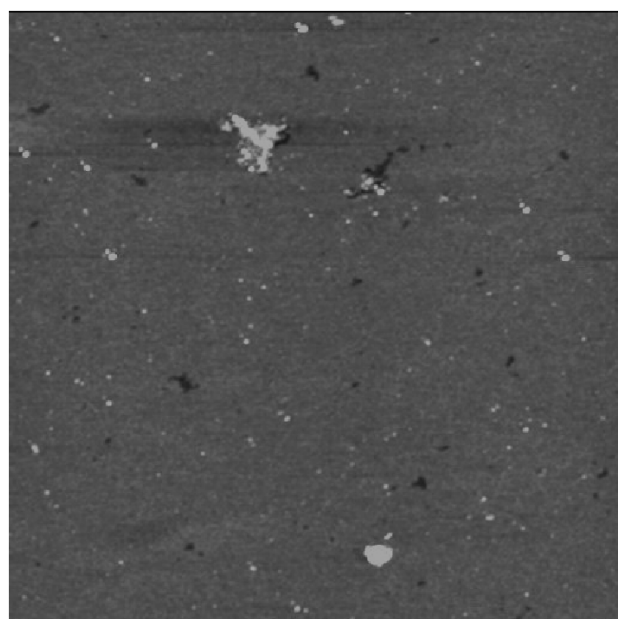


FIG. 4.4 – Cliché AFM d’AH Aldrich à pH 10

de séchage. En effet, le volume de la goutte déposé sur la surface de mica, n’est pas toujours exactement identique, ceci peut donc expliquer la présence de plus nombreux agrégats pour

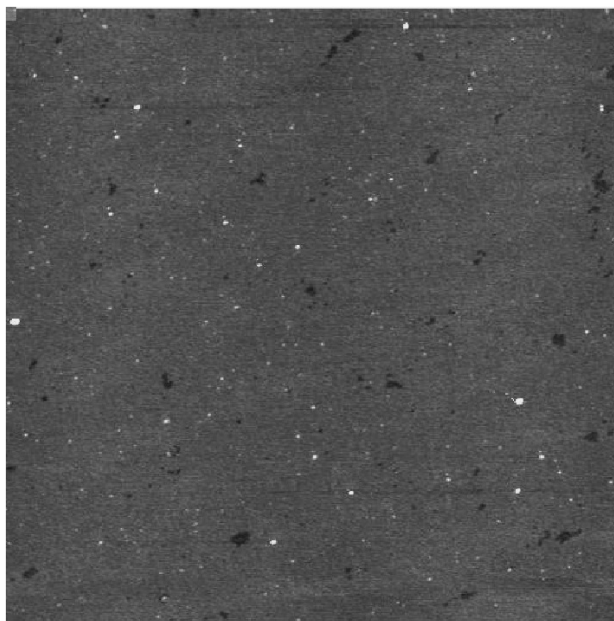


FIG. 4.5 – Cliché AFM d’AH Aldrich à pH 12

certaines échantillons.

La taille des acides fulviques a également été mesurée par AFM et le maximum de la distribution se situe à 0,6 nm. Cet histogramme est présenté en Annexe D.

Nous n’avons par contre pas pu mesurer la taille des particules de PAA et de MON. En effet, ces deux types de colloïdes étaient très difficiles à isoler sur le mica et formaient de manière systématique de nombreux agrégats. Cette difficulté a déjà été rapportée par Wilkinson et al. [127] et Berg et al. [138]

4.4 Conclusion

En résumé, nous avons obtenu des résultats cohérents à l’aide de trois techniques expérimentales différentes. La conductimétrie haute précision associée à une théorie du transport adaptée est une méthode très utile à l’étude des substances humiques ainsi que des polyélectrolytes.

Les conclusions de cette étude confirment que les acides humiques et fulviques sont constitués de petites entités unitaires dont la taille n’excède pas quelques nanomètres. Ces entités peuvent ensuite s’agréger en solution pour former des structures supramoléculaires comme nous avons pu le constater durant les expériences de DLS. Grâce à leur petite taille, les AH sont relativement mobiles et sont donc de bons candidats pour la complexation et le transport des cations multivalents comme on pourra le voir dans le chapitre suivant. Il apparaît que le pH

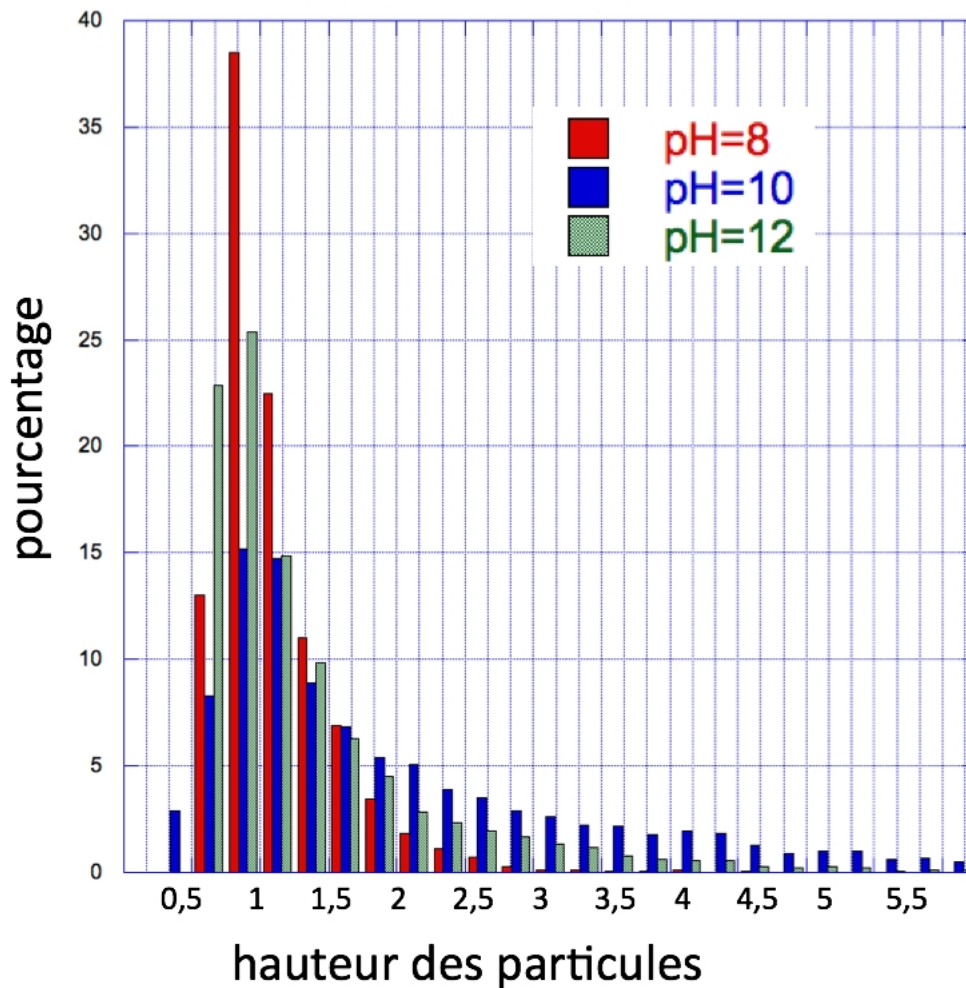


FIG. 4.6 – Histogramme de la répartition des tailles des AH Aldrich mesurées par AFM

n'a aucun effet sur la taille des acides humiques et fulviques (dans le domaine basique).

Nous avons également confirmé que le PAA 5100 peut être considéré comme un bon analogue des AH, au moins pour la taille et la charge en solution. Cependant, le PAA 2100 ne peut pas être considéré comme un analogue des acides fulviques. En effet, bien que leurs tailles soient très proches les AF sont plus densément chargés que le PAA. Nous avons également pu déterminer une taille et une charge moyennes pour la MON de la Suwannee River qui est constituée de plusieurs espèces.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous attacher à déterminer la taille et la charge de ces mêmes substances humiques et polyélectrolytes mais cette fois-ci avec une force ionique fixée afin de nous rapprocher des conditions environnementales.

Chapitre 5

Influence de la force ionique et des cations multivalents sur les substances humiques

Sommaire

5.1	Introduction	94
5.2	Effets de la force ionique sur les propriétés électrocinétiques des substances humiques	96
5.2.1	Protocole d'étude	96
	Simulations Monte-Carlo	96
	Zêtamétrie laser	97
	Conductimétrie haute précision	98
5.2.2	Résultats et discussion	99
	Simulations Monte-Carlo : détermination de la charge effective	99
	Zêtamétrie laser	103
	Conductimétrie haute précision	109
5.3	Etude de la complexation des ions Eu(III)	111
5.3.1	Etude la la complexation des cations Eu(III) avec les SH par Voltampérométrie à signaux carrés de potentiel (SWV)	111
5.3.2	Résultats	112
	Phénomènes d'agrégation à haute force ionique	112
	Résultats	113
5.4	Conclusion	116

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons pu déterminer la taille et la charge effective de différentes substances humiques ainsi que d'un polyélectrolyte modèle : l'acide polyacrylique. Les expériences ont été réalisées à différents pH basiques mais sans sel ajouté.

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à déterminer ces mêmes paramètres – taille et charge effective – en présence d'une force ionique imposée et avec des ions de valences différentes. En effet, dans les conditions environnementales, l'eau du Callovo-Oxfordien, située dans les pores des feuillets d'argile, possède une force ionique d'environ 0,1 mol/L et possède la composition chimique suivante (à 430 m de profondeur) : $[Na^+] = 44$ mmol/L, $[Mg^{2+}] = 6,9$ mmol/L, $[Ca^{2+}] = 8,1$ mmol/L, $[Cl^-] = 28$ mmol/L, $[SO_4^{2-}] = 13$ mmol/L.

Cette composition est tirée des études de Vinsot et al. [139] et est très proche de celle présentée par Leroy et al. [140].

La matière organique naturelle et plus généralement les substances humiques (SH) sont connues pour avoir une grande affinité envers les cations multivalents [141, 142, 143]. On peut donc s'attendre à ce que plusieurs des cations présents dans l'eau du COx soient complexés par les substances humiques.

La spéciation des cations par les SH a été largement étudiée dans la littérature. On peut citer comme exemple Claret et al. [144] qui ont étudié la complexation des ions curium par la MON du Callovo-Oxfordien. Dans la plupart des études, il apparaît que les réactions de complexation des cations par les SH sont gouvernées par l'électrostatique mais aussi par des effets spécifiques. Selon Tipping [14], les sites de complexation des substances humiques sont classés en deux catégories :

- sites de faible affinité mais majoritaires : carboxylates et phénolates
- sites de forte affinité : avec des hétéroatomes (N et S). L'abondance et la diversité de ces sites peut différer grandement selon les échantillons. La complexation par ces sites est différente selon les cations et fait donc intervenir des effets spécifiques.

Deux modèles ont été développés afin de prédire la spéciation d'un cation dans des conditions expérimentales données. Il s'agit du modèle VI développé par Tipping [123] et du modèle NICA-Donnan introduit par Kinniburgh [124]. Ces deux modèles ont déjà été brièvement présentés dans le chapitre précédent car ils sont également largement utilisés pour interpréter les dosages acido-basiques des substances humiques. Ils permettent également de décrire l'hétérogénéité des différents sites de complexation des SH, la compétition entre les cations et les effets électrostatiques mais comportent un grand nombre de paramètres ajustables. De plus, la connaissance de la concentration de métal libre en solution est une donnée essentielle à la calibration de ces modèles, ce qui ne permet pas une description quantitative précise de la spéciation

des cations.

Tipping a déjà appliqué ces modèles à la complexation de différents cations métalliques par des acides humiques et fulviques et a montré qu'il y avait des différences relativement marquées entre ces deux composés sûrement dus aux effets spécifiques précédemment évoqués. Ces effets spécifiques sont corroborés par les études expérimentales de compétition entre différents cations. Il a été montré que certains métaux sont en compétition pour la complexation avec les substances humiques (Al(III) vs Pb(II) [145, 146] ou bien Eu(III) vs Cu(II) [147]) alors que d'autres ne le sont pas (Ca(II) vs Pb(II) [148] ou Ca(II) vs Eu(III) [147]). Malgré ces nombreux modèles de complexation, la structure intrinsèque des substances humiques ainsi que la structure des complexes formés avec les ions métalliques reste pas ou peu connue.

Comme nous venons de le voir, la complexation des cations multivalents est un sujet complexe. Cependant, les sites "spécifiques" de forte affinité sont minoritaires. Pour les étudier, il faut se placer dans des conditions expérimentales bien précises avec des concentrations en ions multivalents très faibles (typiquement en dessous 1 mmol/L) ce qui est bien inférieur aux concentrations présentes dans l'eau porale du Callovo-Oxfordien où par exemple la concentration des ions calcium est proche de 10 mmol/L. Dans ces conditions, l'influence des sites "spécifiques" est difficilement quantifiable et peut être négligée..

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'influence de différents cations et de leurs charges sur la charge effective et le coefficient de diffusion des substances humiques en utilisant différentes méthodes expérimentales et numériques.

Compte-tenu de l'expression de la conductivité spécifique idéale et de la relation de Stokes-Einstein, on peut écrire - en première approche - $\chi \propto z_i^2/R_i$. La conductivité est donc plus sensible aux espèces les plus petites et donc les plus mobiles. Il ne sera donc pas possible d'étudier directement la charge et la taille des substances humiques dans des solutions ayant la même force ionique que l'eau porale du COx. Le signal dû aux colloïdes par rapport à celui des petits ions serait alors non détectable. Les expériences de conductimétrie ont donc été réalisées à une force ionique totale de 0,01 mol/L. Ceci nous permet déjà d'avoir une bonne idée des effets de la force ionique et des différents ions sur la charge effective des SH.

Pour interpréter nos résultats de conductimétrie grâce à la théorie MSA-transport, nous devons tout d'abord déterminer les concentrations précises des ions en solution. La question de la spéciation quantitative des ions se pose alors : quelle est la concentration de chaque cation en solution et quelle fraction est adsorbée à la surface des substances humiques ?

Il est très difficile de répondre expérimentalement à cette question, les différentes méthodes (électrodes spécifiques, ultrafiltration, etc.) ne permettent pas de séparer précisément les ions "libres" des ions complexés. Etant donné que nous négligeons l'influence des sites spécifiques minoritaires, cela implique que nous considérons que la complexation des cations est principa-

lement gouvernée par l'électrostatique. Nous avons donc choisi de déterminer la concentration des différents ions en solution à l'aide de simulations Monte-Carlo prenant en compte les interactions coulombiennes entre les différentes espèces.

Ce dernier chapitre sera organisé comme suit. Dans la section 5.2, nous présenterons les différentes méthodes utilisées. Nous nous attarderons tout d'abord sur les simulations Monte-Carlo qui nous ont permis de déterminer les quantités d'ions effectivement libres en solution et la fraction de ces ions adsorbés à la surface des substances humiques. Ces simulations Monte-Carlo (MC) nous permettront donc d'estimer la charge effective des différents nanocolloïdes. Cette charge effective sera ensuite comparée au potentiel zêta mesuré par zétamétrie laser. Nous verrons alors que ces deux paramètres sont intimement liés. Nous utiliserons ensuite la charge effective obtenue par Monte-Carlo pour reproduire nos résultats expérimentaux de conductimétrie en ajustant le coefficient de diffusion des nanocolloïdes à l'aide de la théorie MSA-transport.

La dernière partie de ce travail consistera à étudier qualitativement la complexation des ions Eu(III) considérés comme de bons analogues, non radioactifs, de l'américium 241, dans différentes conditions expérimentales dans des solutions ayant, cette fois-ci, la même force ionique que l'eau porale du COx. Cette dernière série d'expériences de voltampérométrie à signaux carrés de potentiel nous permettra d'étudier l'influence des substances humiques sur la complexation des ions Eu(III) en compétition avec différents ions.

5.2 Effets de la force ionique sur les propriétés électrocinétiques des substances humiques

5.2.1 Protocole d'étude

Simulations Monte-Carlo

Comme nous l'avons dit précédemment, les simulations Monte-Carlo nous permettent de calculer la distribution à l'équilibre des ions autour des nanocolloïdes pour un modèle donné de la solution. Toutes les simulations Monte-Carlo ont été effectuées à une force ionique constante $I=0,01$ mol/L mais avec différentes compositions chimiques : NaCl, CaCl₂, MgCl₂ et MgSO₄. Ceci nous permettra de comparer les effets des différents ions sur la charge effective des substances humiques.

Les ions et les colloïdes sont modélisées par des sphères dures chargées (comme précédemment) et nous avons utilisé les tailles obtenues et conductimétrie dans les chapitres 3 (pour les ions) et 4 (pour les nanocolloïdes) pour ces simulations Monte-Carlo. On rappelle dans le tableau 5.1 les rayons des différentes espèces :

INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE ET DES CATIONS MULTIVALENTS SUR LES
SUBSTANCES HUMIQUES

TAB. 5.1 – Valeurs des rayons des différentes espèces

Espèces	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	AH et PAA 5100	AF	MON
Rayon (Å)	1.17	1.82	1.85	1.81	2.00	11.0	7.5	9.0

Chaque boîte possède entre 3 et 20 nanocolloïdes afin d'avoir une statistique correcte sur la répartition des ions. Les concentrations en colloïdes varient entre 0,1 g/L et 4 g/L. Les ions et les colloïdes sont considérés comme des sphères dures chargées et nous avons utilisé les tailles obtenues par conductimétrie dans les chapitres 3 (pour les ions) et 4 (pour les nanocolloïdes). La charge structurale des substances humiques est estimée grâce aux résultats de dosages acido-basiques publiés dans la littérature. On peut toutes fois noter que, lorsqu'elle est élevée, la charge structurale n'a, au final, que peu d'effet sur la charge effective résultante. Il s'agit d'un phénomène de "saturation" du nombre de charges [50]. La charge structurale des acides humiques considérés et du PAA 5100 est considérée comme égale à -40e, celle des acides fulviques et de la matière organique de la Suwannee River à -30e.

Comme dit précédemment, les simulations MC nous permettent de calculer le nombre d'ions en fonction de la distance R du centre du nanocolloïde. On rappelle que le nombre d'ions j autour de l'espèce i à une distance R de i s'écrit (par la suite, on s'intéressera uniquement à la distribution des ions autour du nanocolloïdes) :

$$N_{ij}(R) = \int_0^R n_j^0 4\pi r^2 g_{ij}(r) dr$$

avec n_j^0 la concentration en nombre de l'espèce considérée j .

La charge effective des nanocolloïdes est égale à la charge structurale moins la charge des ions adsorbés et assez fortement liés au nanocolloïde pour se déplacer avec lui en solution. En pratique, il est assez difficile de déterminer à partir de quelle distance les ions sont ou ne sont plus adsorbés sur la particule. En effet, la séparation entre la couche compacte et la couche diffuse (notions introduites au début du chapitre 2) n'est pas toujours bien définie. Des exemples concrets de la détermination de cette distance seront présentés dans la partie Résultats et Discussions.

Zétamétrie laser

Comme nous l'avons vu dans le chapitre de présentation des techniques, il existe deux différents paramètres pour caractériser l'état de charge d'un colloïde : sa charge (ou plutôt valence dans notre cas) et son potentiel. Les nanocolloïdes possèdent un potentiel de surface Ψ_0 et ce

potentiel décroît exponentiellement avec la distance en suivant une loi de Boltzmann. Le potentiel zêta est, par définition, le potentiel au niveau du plan de cisaillement du solvant, c'est à dire à la frontière entre les molécules d'eau immobiles solvatant le colloïde et le reste du solvant. En première approximation, ce plan de cisaillement est souvent confondu avec le plan de séparation des couches compactes et diffuses où est justement calculée la charge effective du colloïde, ces deux plans de séparation étant souvent proches. Ceci implique que les variations du potentiel zêta et de la charge effective sont généralement corrélées. Cependant, les simulations Monte-Carlo, qui nous permettent de déterminer la charge effective des substances humiques, utilisent un modèle ne prenant en compte que les effets de sphères dures et les interactions électrostatiques. La comparaison entre les résultats des simulations et de la zétamétrie laser nous permettra d'estimer si les interactions entre les ions et les SH sont principalement dues aux interactions coulombienne où s'il existe d'autres effets spécifiques non pris en compte par les simulations Monte-Carlo.

Les mesures de zétamétrie laser ont été effectuées grâce à un appareil NanoZS Zetasizer de Malvern. Tous les échantillons étaient thermostatés à 25°C. Toutes les expériences ont été réalisées à la force ionique de 0,01 mol/L comme pour les simulations Monte-Carlo et les mêmes différentes compositions chimiques : NaCl, CaCl₂, MgCl₂ et MgSO₄. Les mesures de potentiel zêta ont également été effectuées avec des concentrations en substances humiques et PAA comprises entre 0,2 et 4 g/L. Chaque mesure est répétée 10 fois afin d'obtenir une statistique correcte sur la mesure du potentiel ζ .

Conductimétrie haute précision

Contrairement au chapitre 4 où il n'y avait pas de force ionique appliquée, la conductimétrie n'a pas pu être utilisée ici comme première approche du problème. En effet, pour pouvoir appliquer la théorie MSA-transport afin de déterminer la charge effective et le coefficient de diffusion des colloïdes il faut connaître précisément la quantité d'espèces présentes en solution. Or dans le cas de sel ajouté, et notamment l'ajout d'ions multivalents, la concentration des ions libres en solution et participant effectivement à la conductivité globale est inconnue.

On suppose dans cette partie que le rayon unitaire des substances humiques ne varie pas ou peu avec la force ionique appliquée mais que leur coefficient de diffusion peut varier s'il y a agrégation. Ce coefficient de diffusion n'intervient pas lors des simulations Monte-Carlo qui donnent les propriétés d'équilibre du système. Le coefficient de diffusion sera donc étudié ici grâce aux mesures de conductimétrie. Ainsi nous allons utiliser les résultats obtenus lors des simulations Monte-Carlo. Ces simulations nous permettent de connaître (i) la concentration théorique des espèces libres en solution, (ii) la charge effective des nanocolloïdes qui en

découlent. Connaissant ces données, le seul paramètre ajustable dans la théorie MSA-transport est le coefficient de diffusion à dilution infinie des colloïdes $D^{\circ}_{colloïdes}$.

Nous avons vu précédemment que la conductimétrie est beaucoup plus sensible aux petits ions très mobiles qu'aux colloïdes. De plus, pour des concentrations en nanocolloïdes inférieures à 1g/L (soit $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L pour les AH), le rapport de la force ionique sur la concentration molaire en colloïdes est supérieur à 50. La conductivité est donc presque exclusivement due aux ions simples présents en solution. Il est donc difficile, voire impossible, de déterminer avec précision le coefficient de diffusion à dilution infinie des nanocolloïdes pour des concentrations trop faibles en nanocolloïdes par rapport au sel support. Toutes les expériences de conductimétrie, comme les simulations MC et les expériences de zétamétrie laser, ont été effectuées à 25°C avec une force ionique imposée de $I=0,01$ mol/L, avec les mêmes sels que ceux utilisés précédemment et une concentration en nanocolloïdes entre 1 et 4 g/L.

Les résultats obtenus par ces différentes techniques sont présentés par la suite.

5.2.2 Résultats et discussion

Simulations Monte-Carlo : détermination de la charge effective

Comme indiqué précédemment, nous avons pu déterminer la charge effective des substances humiques en fonction de leur concentration grâce aux simulations MC. Pour chaque espèce (PAA, AH, AF et MON) dans une solution donnée (NaCl, CaCl₂, MgCl₂ ou MgSO₄), nous avons calculé la charge effective des nanocolloïdes pour une dizaine de concentrations comprises entre 0,1 et 4 g/L. La démarche pour calculer la charge effective à partir des $g(r)$ - fonctions de corrélation de paire - calculées par MC est expliquée à partir d'un exemple : il s'agit d'une solution d'AH à 0,3 g/L (soit environ $6 \cdot 10^{-5}$ mol/L) dans CaCl₂ à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L (soit une force ionique $I=0,01$ mol/L).

Dans le cas de l'exemple cité ci-dessus, la boîte de simulation a une arête de 438 Å et contient en tout 624 espèces :

- 3 acides humiques de rayon 1,1 nm (11 Å) et de charge structurale -40,
- 167 ions Ca²⁺ de rayon 1,85 Å et de charge +2,
- 334 ions Cl⁻ de rayon 1,81 Å et de charge -1,
- 120 ions (soit $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) Na⁺ de rayon 1,17 Å et de charge +1. Il s'agit des contre-ions des substances humiques et/ou du PAA. Ils sont soit présents "naturellement" comme dans le cas du polyacrylate de sodium, soit apportés par la soude ajoutée pour fixer le pH dans le cas des SH. La figure 5.1 présente, à gauche, les $g(r)$ obtenus pour les interactions (a) entre les AH et les ions Cl⁻, (b) entre les AH et les ions Ca²⁺ et (c) entre les AH et les ions Na⁺. A droite des

$g(r)$, le nombre d'ions correspondant en fonction de la distance au centre du colloïde ($N(r)$) est illustré.

Intéressons nous d'abord à l'allure du $g(r)$ entre les AH et les ions Ca^{2+} présenté en 5.1.a). Sur la figure, on peut remarquer que les ions calcium se situent presque exclusivement à proximité de la surface des AH (à une distance comprise entre 11 et 16 Angströms). Ceci se traduit par un $g(r)$ très piqué et ayant une valeur maximum de 5000 (à comparer à une valeur de 200 dans le cas des ions sodium). La condensation des ions Ca^{2+} se traduit par un $N(r)$ qui présente un plateau à partir de 16 angströms. En théorie, l'allure du $N(r)$ présente un point d'inflexion qui permet de déterminer la distance à laquelle on peut déterminer le nombre d'ions condensés. En pratique, il est difficile de déterminer précisément le point d'inflexion qui correspond également à l'annulation de la dérivée seconde de $N(r)$. Il y a alors une grande incertitude pour la détermination de la distance (jusqu'à une dizaine d'angströms selon les cas étudiés ici). Dans un souci de cohérence, nous calculerons le nombre d'ions condensés à une distance de 16 angströms pour tous les ions (i.e 5 Å de la surface, ce qui correspond au début du "plateau" pour les ions calcium). Cette distance est relativement cohérente avec le modèle simplifié de Gouy-Chapman-Stern car le diamètre moyen des ions adsorbés est d'environ 4 Å.

Les ions Na^+ sont également présents dans la couche compacte comme l'indique le $g(r)$ mais cela ne correspond finalement qu'à moins d'un ion sodium situé dans la couche compacte comme on peut le voir sur le graphe du $N(r)$ correspondant (5.1.b)). Ici, l'allure du $N(r)$ rend plus délicate la détermination du nombre d'ions condensés puisqu'il n'y a pas de "plateau". Nous nous plaçons également à 16 angströms comme nous l'avons dit précédemment.

Rappelons enfin que les ions chlorure ont une charge du même signe que les substances humiques et sont donc repoussés à distance. Le $g(r)$ est donc toujours inférieur à 1. Le $g(r)$ augmente régulièrement et assez fortement entre 12 et 16 Å puis présente une rupture de pente pour augmenter plus faiblement et finalement tendre vers 1 aux grandes distances.

La charge effective est égale à la charge structurale (ici -40e) moins la charge portée par les contre-ions adsorbés. La charge effective est représentée en fonction de la distance au centre du colloïde sur la figure 5.2 avec z_{eff} :

$$z_{\text{eff}} = z_{\text{str}} - \sum_i z_i N_{AH-i}(r)$$

pour $r=16$ Å.

Dans cet exemple, en calculant le nombre d'ions condensés à une distance de 16 Å du centre du colloïde (c'est à dire à 5 Å de la surface de la particule d'AH), on obtient une charge effective de -6e pour une solution d'acides humiques à 0,3 g/L dans une solution de CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L. On peut déjà noter que cette charge est bien inférieure en valeur absolue à celle trouvée

INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE ET DES CATIONS MULTIVALENTS SUR LES
SUBSTANCES HUMIQUES

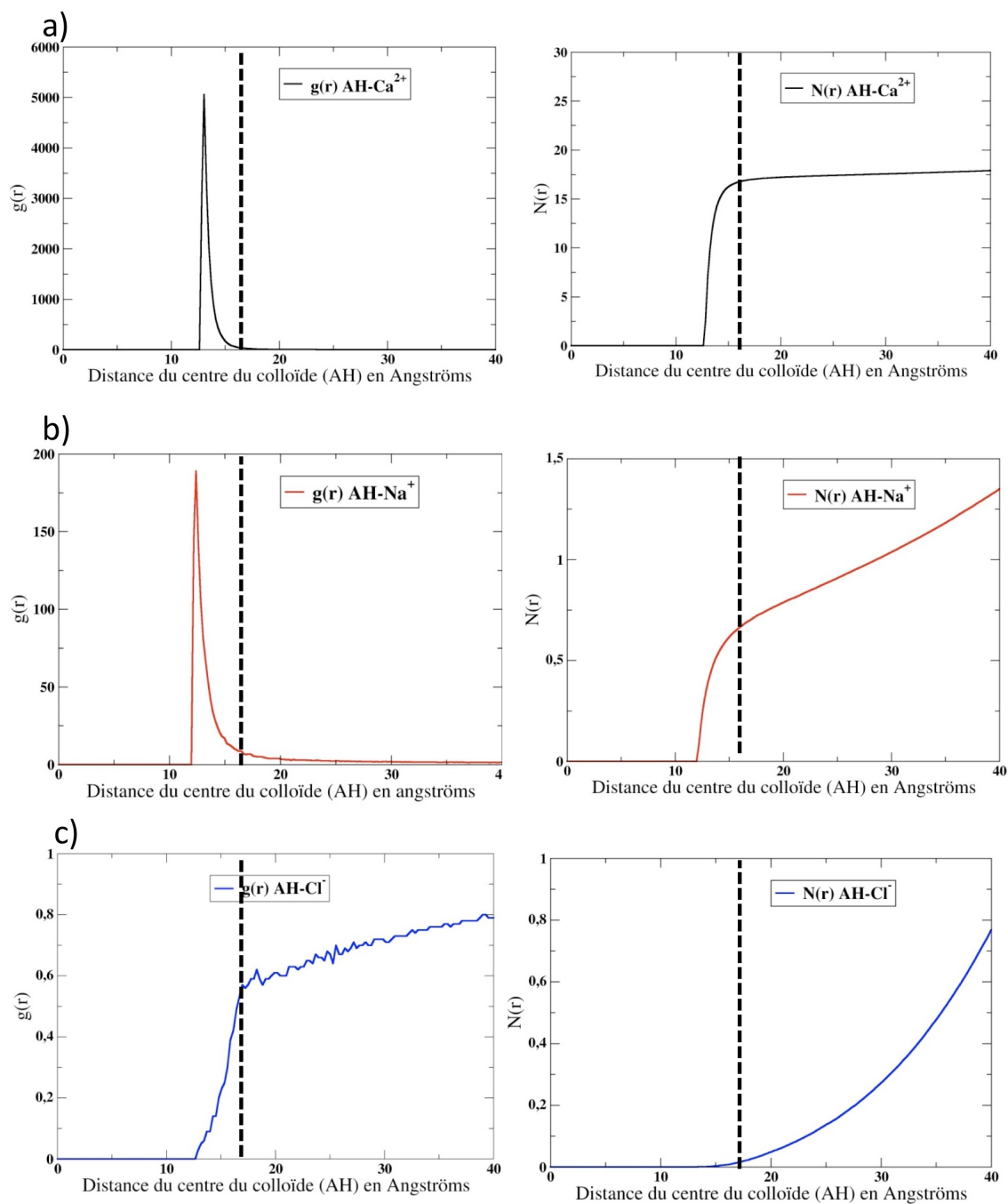


FIG. 5.1 – $g(r)$ (gauche) et $N(r)$ (droite) correspondants aux interactions de paire entre a) AH et Na^+ , b) AH et Ca^{2+} , c) AH et Cl^-

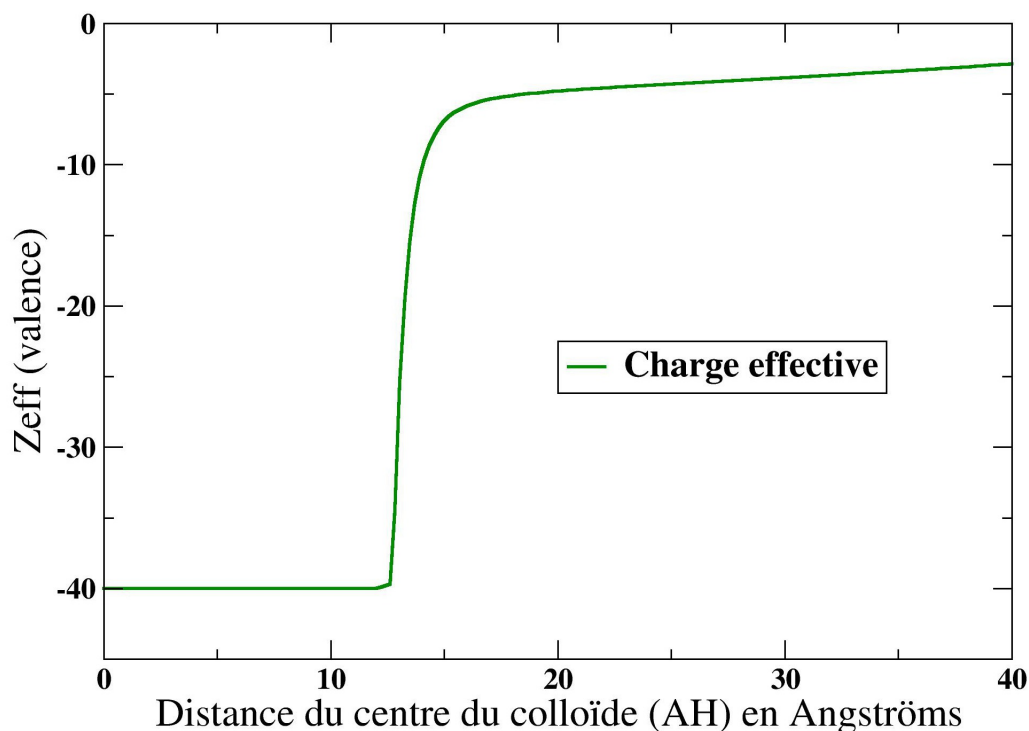


FIG. 5.2 – Charge effective d'un acide humique ayant un rayon de 11 \AA et une charge structurale de $-40e$ en fonction de la distance par rapport au centre du colloïde. Concentration massique en AH de $0,3 \text{ g/L}$ dans CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

pour les acides humiques sans sel ajouté dans les expériences du chapitre 4 ($-14e$ dans le cas des AH). Toutes les valeurs obtenues pour la charge effective seront discutées dans la partie suivante, en comparaison avec les mesures de potentiel zêta.

On peut donc remarquer que la charge effective peut être relativement facilement calculée grâce aux simulations Monte-Carlo en particulier dans le cas d'ions divalents qui sont fortement adsorbés et qui permettent de déterminer z_{eff} sans ambiguïté. Cette détermination est plus délicate dans le cas d'ions monovalents, mais on fait le choix de garder toujours la même procédure.

La démarche a été effectuée pour différentes concentrations en substances humiques et pour différentes solutions à la même force ionique. L'ensemble des résultats est présenté par la suite en comparaison avec les potentiels zêta correspondants afin de confirmer ou d'infirmer les variations de charges effectives observées par Monte-Carlo.

Zétamétrie laser

Comparaison charge effective-potentiel zêta

Nous avons mesuré le potentiel zêta des différentes substances humiques et du PAA dans les mêmes conditions expérimentales que celles imposées dans les simulations Monte-Carlo. Le but de ces mesures est de comparer **qualitativement** la variation du potentiel zêta et de la charge effective dans des conditions expérimentales similaires.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la charge d'une particule et son potentiel sont reliés par la relation de Poisson-Boltzmann (2.5) mais la relation n'est soluble que dans certains cas particuliers (qui ne couvrent pas les cas pour lesquels nous travaillons). Nous n'avons donc pas cherché à comparer de manière absolue les valeurs obtenues mais seulement de manière relative.

La figure 5.3 représente l'évolution du potentiel zêta (en bleu) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (en rouge) en fonction de la concentration massique en acides humiques dans une solution de NaCl à 10^{-2} mol/L. On peut noter que, dans notre gamme de concentrations en colloïdes, la distance séparant les ions libres des ions condensés ne varie pas ou très peu (de l'ordre de 0,2 angströms) avec la concentration en colloïdes. Pour la solution de NaCl, le potentiel zêta ainsi que la charge effective varient très peu en fonction de la concentration massique en AH. Les valeurs de potentiel ζ sont comprises entre -60 et -45 mV et la charge effective autour de -11e. Cette dernière charge effective est légèrement inférieure à celle mesurée sans sel ajouté, mais le pH est ici fixé entre 7 et 7,5 (comme dans le COx) au lieu de 8 sans sel ajouté, ce qui peut expliquer cette différence.

L'évolution de la charge effective et du potentiel zêta dans les cas des solutions de CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, MgCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L et MgSO_4 à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L sont respectivement présentées sur les figures 5.4, 5.5 et 5.6.

Pour toutes ces solutions, on observe une diminution en valeur absolue du potentiel zêta et de la charge effective lorsque la concentration massique en AH diminue, c'est-à-dire lorsque le ratio $[\text{AH}]/[\text{Ca}^{2+}]$ ou $[\text{AH}]/[\text{Mg}^{2+}]$ diminue. La variation de la charge effective et du potentiel zêta semble être donc directement liée à la présence (ou à l'absence) de cations multivalents (ici divalents) dans la solution. L'influence des anions divalents, comme dans le cas de MgSO_4 , n'est pas visible sur ces résultats et semble être négligeable.

Les résultats obtenus pour les autres substances humiques (AF et MON) ainsi que pour le PAA 5100 sont présentées en Annexe E. Le potentiel zêta et la charge effective de tous les composés ont présenté des variations similaires à celles des AH pour les mêmes solutions. La mobilité électrophorétique (et donc le potentiel zêta) diminue avec la force ionique. Ceci est dû à la fois aux effets de la relaxation électrostatique qui sont plus importants et qui peuvent

INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE ET DES CATIONS MULTIVALENTS SUR LES
SUBSTANCES HUMIQUES

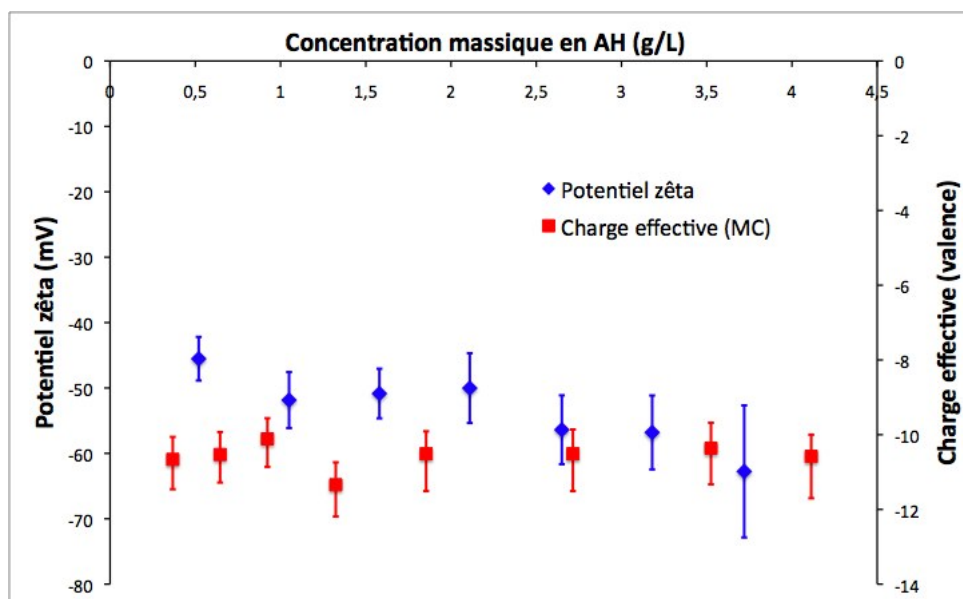


FIG. 5.3 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en AH (g/L) dans une solution de NaCl 10^{-2} mol/L

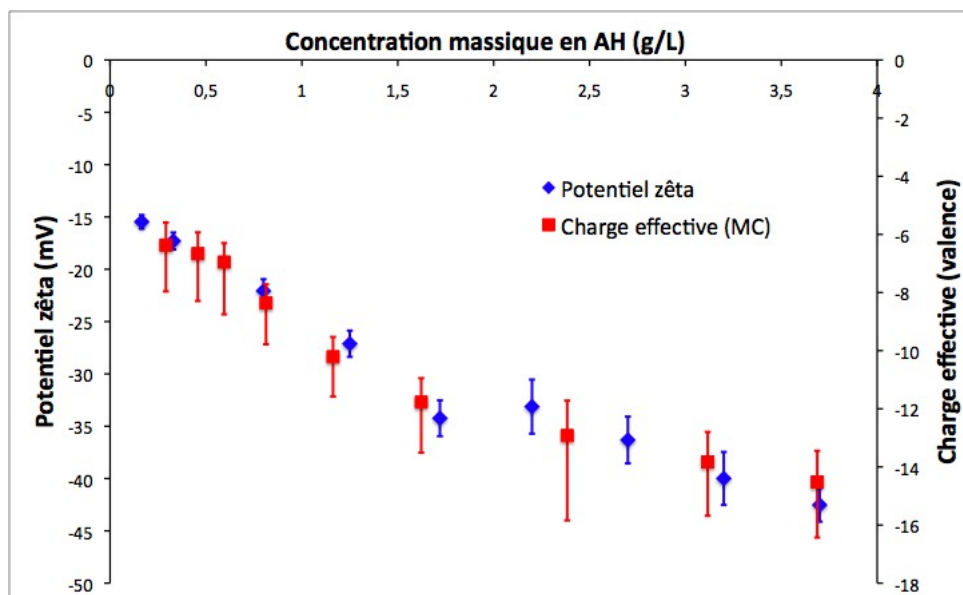


FIG. 5.4 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en AH (g/L) dans une solution de CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L

INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE ET DES CATIONS MULTIVALENTS SUR LES
SUBSTANCES HUMIQUES

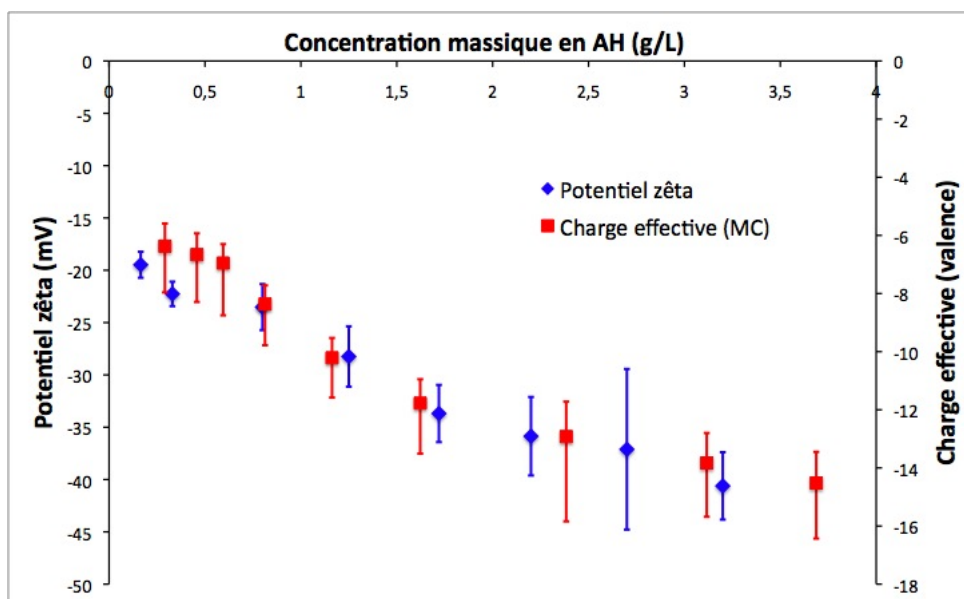


FIG. 5.5 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en AH (g/L) dans une solution de MgCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L

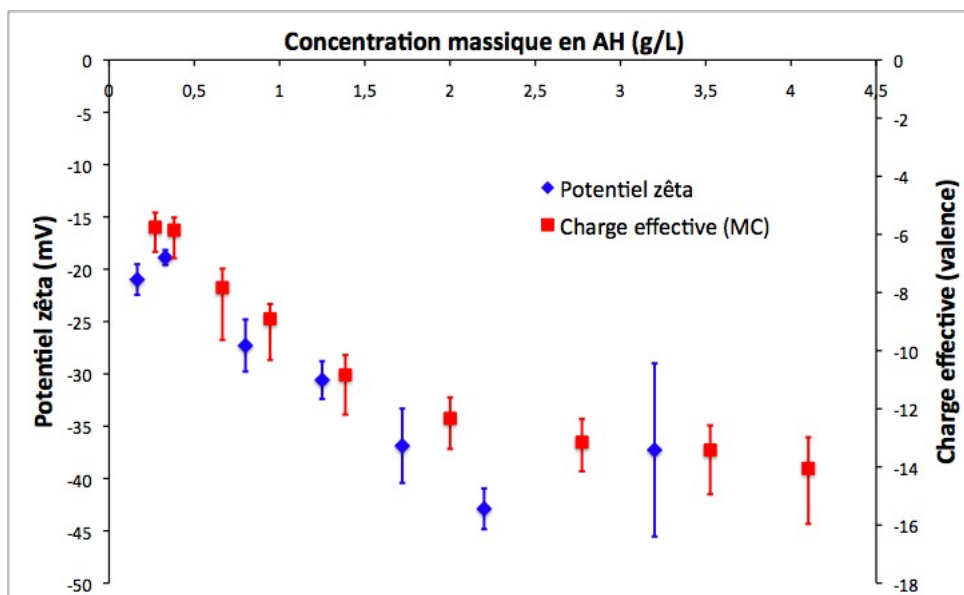


FIG. 5.6 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en AH (g/L) dans une solution de MgSO_4 à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

également influencer sur les forces électrophorétiques. De plus, pour des cations divalents, une condensation de ces contre-ions diminue la charge effective et contribue également à diminuer la mobilité électrophorétique.

Ces résultats confirment ceux obtenus par Caceci et al. [149] qui ont également montré que le potentiel zêta des substances humiques diminue en valeur absolue lorsque la concentration en ions Ca^{2+} augmente pour une concentration constante en substances humiques. De la même manière, Muller a montré en 1996 [150] que la mobilité électrophorétique des acides humiques (qui est directement reliée au potentiel zêta) diminue en valeur absolue lorsque la concentration en ions calcium augmente pour une concentration en AH fixe. On pourra également noter que Avena et al. [44] ont montré que la concentration en KNO_3 pouvait également influencer le potentiel ζ des substances humiques mais les expériences ont été menées à une force ionique de 0,1 mol/L ce qui est plus important que pour les études présentées ici et pour les deux travaux précédemment cités.

Grâce aux simulations Monte-carlo, nous avons pu déterminer quels étaient les contre-ions présents dans la couche compacte et surtout leurs quantités respectives. Dans le cas des solutions contenant des ions multivalents, la proportion des ions sodium et calcium (ou magnésium) présents dans la couche compacte évolue avec la concentration totale en substances humiques. La figure 5.7 montre cette évolution dans le cas d'une solution d'acides humiques à différentes concentrations dans CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Sur cette figure, on voit que pour une concentration en acides humiques d'environ 4 g/L, il n'y a presque exclusivement que des ions sodium condensés. Ce nombre d'ions est déterminé grâce à la valeur de $N(r)$ à une distance de 5 Å de la surface. La tendance s'inverse au fur et à mesure que la concentration en acides humiques diminue et donc que les ratios $[\text{AH}]/[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{Na}^+]/[\text{Ca}^{2+}]$ diminuent. Il faut noter que l'on a obtenu des résultats tout à fait similaires pour le PAA, les AF et la MON ainsi que pour les autres solutions contenant les ions Mg^{2+} .

Cette variation est également prédite par la théorie de Manning. En effet, lorsque le critère de Manning $\xi_s = \frac{L_B z_{\text{str}}}{d_{\text{charges}}}$ est supérieur à 1 (cas de polyélectrolytes très chargés comme le PAA ou les SH), la condensation devient très importante et la charge effective est bien inférieure à la charge structurale. L'interprétation physique donnée par Manning est que les ions se condensent sur le polyélectrolyte jusqu'à ce que $\xi_s = \frac{L_B z_{\text{eff}}}{d_{\text{charges}}} = 1$

Les simulations MC donnent une association théorique en ne tenant compte que des interactions électrostatiques et en considérant les SH comme des sphères dures chargées sans effets spécifiques ou réactions chimiques. Notre modèle, bien que simplifié, nous a permis de reproduire la variation de la charge effective. La complexation entre les cations et les substances humiques semble donc être principalement non-spécifique et plutôt dirigée par les interactions électrostatiques (coulombiennes).

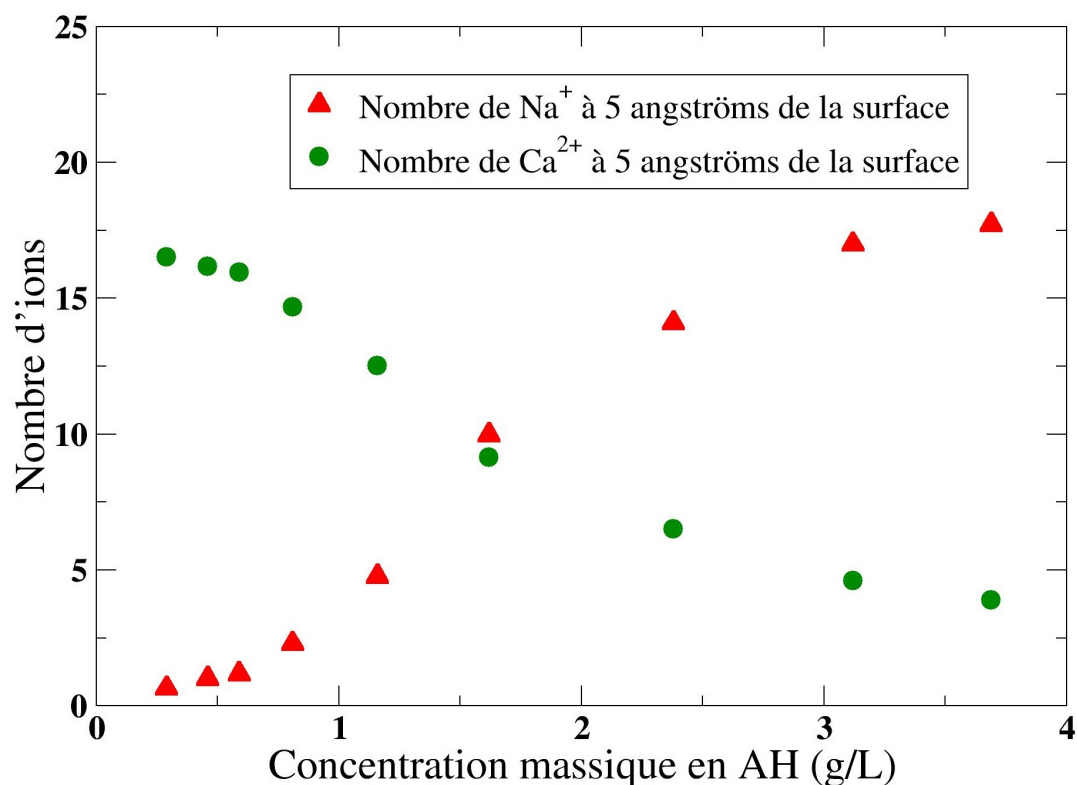


FIG. 5.7 – Variation du nombre d'ions Na⁺ (triangles rouges) et Ca²⁺ (cercles verts) condensés autour d'une particule d'acide humique

Variations relatives des potentiels ζ du PAA par rapport à celui des substances humiques

Dans la partie précédente, nous nous sommes attachés à comparer la variation du potentiel zêta d'une même espèce placée dans des solutions ayant des compositions chimiques différentes. Nous avons ainsi pu remarquer que, pour un nanocolloïde donné, les ions divalents induisent une variation du potentiel ζ . Dans cette partie, nous allons comparer les variations de potentiel zêta du PAA et des substances humiques pour des solutions de NaCl à 0,01 mol/L (Figure 5.8) et de CaCl₂ à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Figure 5.9).

Nous pouvons remarquer sur la figure 5.8, que les potentiels zêta varient très peu selon la concentration en colloïdes en présence de NaCl. On remarque que les valeurs de potentiel zêta sont classées grossièrement de la manière suivante : $|\zeta_{PAA}| \geq |\zeta_{AH}| \geq |\zeta_{AF}| > |\zeta_{MON}|$. Ceci correspond globalement au classement des charges effectives obtenues par conductimétrie sans sel ajouté dans le chapitre 4. Il semble donc cohérent que ce classement soit également conservé lorsque l'on impose une force ionique. La seule différence réside dans le fait que le potentiel ζ des acides fulviques est supérieur en valeur absolue à celui de la matière organique naturelle

INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE ET DES CATIONS MULTIVALENTS SUR LES
SUBSTANCES HUMIQUES

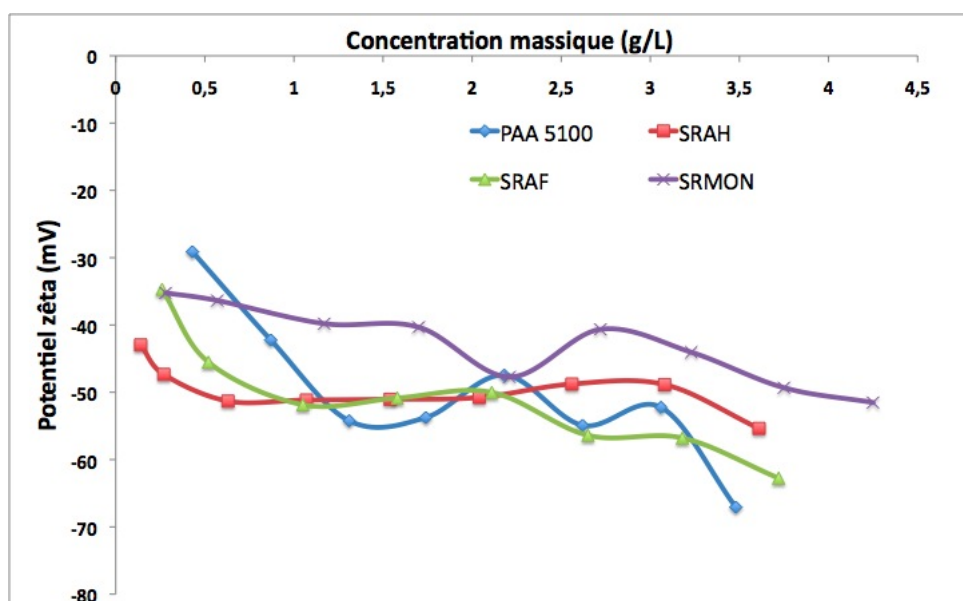


FIG. 5.8 – Variation du potentiel zêta en mV pour le PAA 5100 (losanges bleus), les acides humiques de la Suwannee River (carrés rouges), les acides fulviques (triangles verts) et la matière organique naturelle de la Suwannee River (ronds violets) dans une solution de NaCl à 10^{-2} mol/L

et similaire à celui des AH. Ceci peut être expliqué par le fait que les AF sont plus densément chargés que la matière organique pour une même quantité. De plus, la matière organique naturelle est composée d'un ensemble d'éléments encore non clairement définis, et certains peuvent avoir un ζ plus faible en valeur absolue.

Sur la figure 5.9, nous pouvons voir que le potentiel zêta des substances humiques et du PAA diminue en valeur absolue lorsque le ratio [colloïdes]/[Ca²⁺] diminue. Le classement relatif des potentiels ζ des différentes espèces est le même que celui avancé pour NaCl. Cependant, on remarque que les potentiels des trois substances humiques sont très proches quelle que soit la concentration en colloïdes, mais le potentiel ζ du PAA 5100 décroît beaucoup plus fortement en valeur absolue lorsque la concentration en PAA augmente. Cette grande variation de potentiel pour le PAA ne peut pas s'expliquer a priori par une variation de charge mais plutôt par le fait qu'il s'agit d'une chaîne linéaire, beaucoup plus facilement sujette au repliement et au changement de conformation que les substances humiques [151]. En effet, les substances humiques peuvent être considérées comme des polyélectrolytes rigides et ramifiés et donc moins sujets au changement de conformation [152]. Ainsi, même si les AH et le PAA portent une charge similaire, les changements de conformation du PAA induits par la présence des ions calcium,

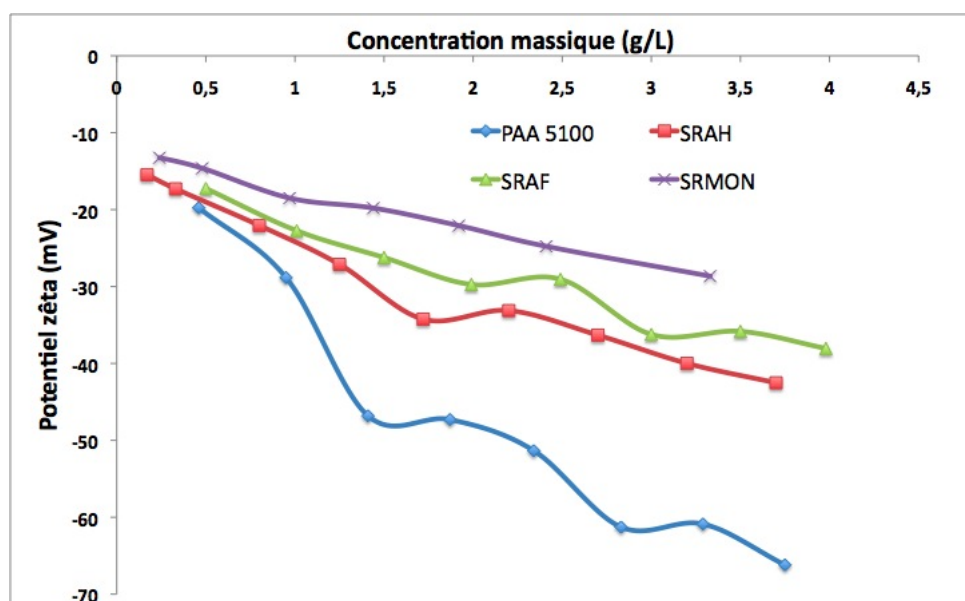


FIG. 5.9 – Variation du potentiel zêta en mV pour le PAA 5100 (losanges bleus), les acides humiques de la Suwannee River (carrés rouges), les acides fulviques (triangles verts) et la matière organique naturelle de la Suwannee River (ronds violets) dans une solution de CaCl_2 à $3,310^{-3}$ mol/L

qui possèdent un effet "pontant" bien connu [153], font que les plans de cisaillement des AH et du PAA ne sont plus situés à des distances comparables, les valeurs de potentiel ζ de ces deux espèces sont donc différentes.

Conductimétrie haute précision

Dans cette partie nous allons utiliser les concentrations des espèces libres et la charge effective des colloïdes calculées par les simulations Monte-Carlo comme paramètres de la théorie MSA-transport que l'on rappelle (3.1) :

$$\chi = \frac{e^2}{k_B T} \sum_{i=1}^s n_i D_i^o z_i^2 \left(1 + \frac{\delta v_i^{hyd}}{v_i^o} \right) \left(1 + \frac{\delta k_i^{rel}}{k_i} \right)$$

Les concentrations n_i sont connues ainsi que les valences z_i , le seul paramètre ajustable restant est donc le coefficient de diffusion à dilution infinie du colloïde. Nous avons mené des expériences de conductimétrie pour le PAA 5100 et les acides humiques et fulviques, chacun dans des solutions de NaCl 10^{-2} mol/L, puis CaCl_2 $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Dans tous les cas, le coefficient de diffusion des colloïdes ajusté pour rendre compte de la conductivité expérimentale, ne montre que très peu de variation avec la concentration massique

en colloïdes entre 1 et 4 g/L. En dessous de 1 g/L (ce qui correspond à environ $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans le cas du PAA 5100 et des AH), la conductivité est principalement due aux petits ions et il est très difficile d'obtenir des informations fiables sur les substances humiques ou le PAA.

La figure 5.10 présente la conductivité expérimentale (cercles rouges) mesurée pour une solution de PAA 5100 dans CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L ainsi que la conductivité calculée par la théorie MSA-transport après ajustement du coefficient de diffusion du PAA. La charge effective du colloïde et les concentrations des espèces son solution ont été calculées auparavant par simulation Monte-Carlo.

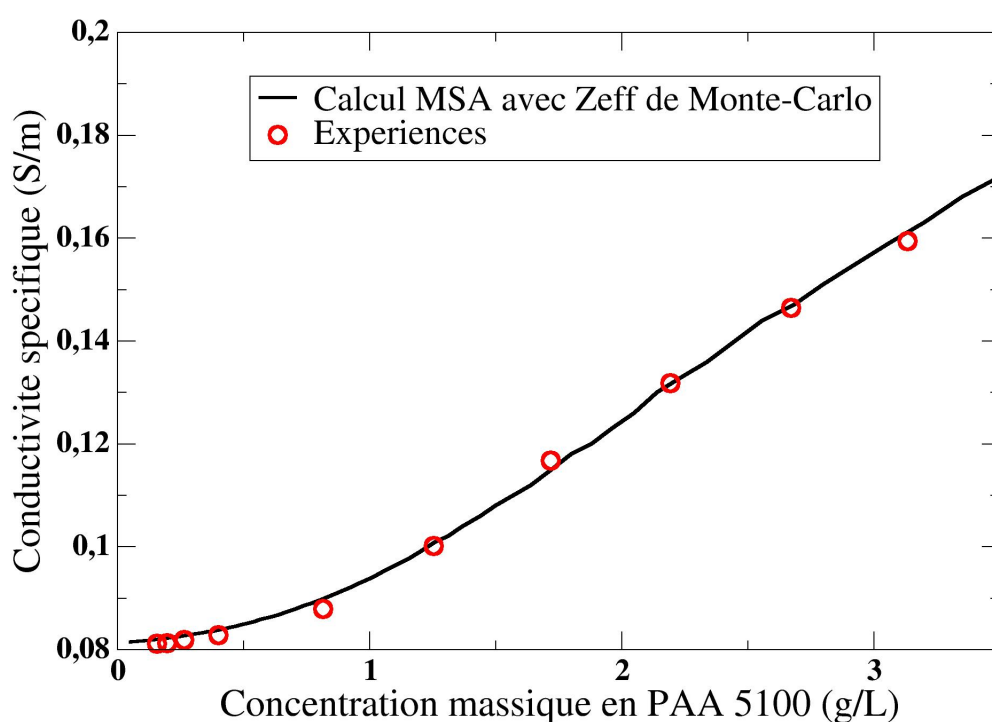


FIG. 5.10 – Conductivité spécifique à 25°C d'une solution de PAA 5100 dans une solution de CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L en fonction de la concentration massique en PAA. Les résultats expérimentaux sont représentés par des cercles rouges, la théorie MSA-transport par une ligne noire continue.

Dans le cas du PAA 5100 et des acides humiques, les valeurs trouvées sont très proches de celles obtenues dans le chapitre 4 sans sel ajouté : $D^{\circ}_{PAA} = 2,3 \cdot 10^{-10}$ m²/s dans la solution de

NaCl et $2,25 \cdot 10^{-10}$ m²/s dans la solution de CaCl₂. Pour les SRAH, on trouve $D^{\circ}_{AH}=2,3 \cdot 10^{-10}$ m²/s dans la solution de NaCl et $2,2 \cdot 10^{-10}$ m²/s dans la solution de CaCl₂. Ces résultats, à l'incertitude de mesure près, sont donc similaires à ceux trouvés sans sel ajouté.

Pour les acides fulviques, par contre, on obtient $D^{\circ}_{AF}=2,9 \cdot 10^{-10}$ m²/s dans la solution de NaCl et $2,6 \cdot 10^{-10}$ m²/s dans la solution de CaCl₂. Ces coefficients de diffusion sont donc inférieurs à ceux trouvés sans sel ajouté ($3,3 \cdot 10^{-10}$ m²/s). Les interactions coulombiennes répulsives entre les colloïdes sont donc de plus faible intensité mais peuvent être expliqués par l'augmentation de la relaxation électrostatique due à l'augmentation de la force ionique.

Ces résultats confirment certains articles de la littérature. En effet, Lead et al. [154] (Fluorescence Correlation Spectroscopy (FCS)), Caceci et al. (DLS) [149] ainsi que Hosse et al. (Electrophorèse capillaire, FCS) [155] ont montré que le coefficient de diffusion des substances humiques ne varie pas ou très peu avec la force ionique. D'un autre côté, Baalousha et al. (DLS) [27] ont montré que la taille mesurée des substances humiques augmentait de manière sensible avec l'ajout de CaCl₂ et Wang et al. (Ultrafiltration) [156] ont prouvé que le coefficient de diffusion diminuait dans des conditions similaires. Dans ces précédents travaux, aucune tendance nette n'est dégagée lors de l'ajout de NaCl.

En résumé, le coefficient de diffusion des substances humiques et du PAA ne semble pas beaucoup varier avec la force ionique et/ou la présence d'ions multivalents. Une certaine agrégation peut être mesurée dans le cas des acides fulviques, mais au vu des résultats de la littérature, il apparaît que la mesure des coefficients de diffusion des substances humiques en fonction de la force ionique soit assez difficile et dépende grandement des conditions expérimentales.

Dans cette première partie, nous ne nous sommes intéressés qu'à l'influence des cations naturellement présents dans l'eau porale du Callovo-Oxfordien afin de pouvoir estimer l'état de charge des substances humiques en absence de polluants. L'influence des ions trivalents (ici Eu(III)) sera étudiée par voltampérométrie.

5.3 Etude de la complexation des ions Eu(III)

5.3.1 Etude la la complexation des cations Eu(III) avec les SH par Voltampérométrie à signaux carrés de potentiel (SWV)

Toutes ces expériences de voltampérométrie ont été réalisées grâce à l'aide de Denise Krulic de l'équipe "Liquides Ioniques" du laboratoire PECSA. Ces dernières séries d'expériences vont nous permettre d'étudier qualitativement la complexation des ions Eu(III) en présence d'autres cations. Les expériences sont cette fois-ci réalisées à une force ionique de 0,09 mol/L (i.e. très proche de celle de l'eau porale du Callovo-Oxfordien) et à température ambiante. Les expé-

riences n'ont été réalisées que sur les substances humiques (i.e. acides humiques et fulviques) car le PAA et la MON que nous avons étudiés jusque là possèdent des impuretés ayant des propriétés rédox qui perturbent l'acquisition des résultats et ne permettent pas de distinguer les effets dus aux ions Eu(III) ou aux ions "parasites".

Les concentrations en substances humiques sont de 0,5 g/L, la concentration totale en ions Eu(III) - ajoutés sous forme EuCl_3 - est de 10^{-3} mol/L et ne modifie donc pas la force ionique totale de la solution. Toutes les solutions ont été dégazées pendant au moins 4 minutes au diazote avant toute mesure. Toutes les expériences ont été réalisées avec les paramètres suivants : l'impulsion de potentiel $\Delta E = -100$ mV, la "marche" de potentiel $\Delta E_s = -5$ mV et enfin la durée de l'impulsion $\Delta t = 20$ ms.

5.3.2 Résultats

Phénomènes d'agrégation à haute force ionique

Des expériences de voltampérométrie impulsionnelle ont été réalisées pour étudier les propriétés oxydo-réductrices du couple Eu(III)/Eu(II) dans différentes conditions : en présence - ou non- de substances humiques (acides humiques et fulviques de la Suwannee River), soit dans une solution de NaCl à 0,09 mol/L, soit dans une solution ayant une composition chimique proche de celle du Callovo-Oxfordien et contenant en particulier des ions divalents Ca^{2+} et Mg^{2+} . La voltampérométrie est particulièrement adaptée à l'étude des ions Eu(III) en solution. En effet, les autres ions présents en solution, n'ont pas de propriétés oxydo-réductrices dans la gamme de potentiel choisie, ceci permet donc d'étudier exclusivement le comportement des ions Eu(III) et leur éventuelle complexation en comparant les positions des voltammogrammes mesurés dans différentes conditions expérimentales.

Lors de la préparation des échantillons, les substances humiques ont précipité dans la plupart des cas. Nous n'avons observé aucune précipitation pour les solutions dans NaCl, seuls les AH ont légèrement précipité dans les solution de "l'eau du COx" et enfin toutes les substances humiques ont précipité lors de l'ajout d'Europium, quelle que soit le sel support en solution.

Nous avons effectué des simulations Monte-Carlo afin de connaître la charge effective des acides humiques et fulviques dans les différentes solutions. Les résultats obtenus diffèrent très peu de ceux obtenus dans la section précédente où l'on travaillait avec une force ionique de 0,01 mol/L, i.e. environ 10 fois plus faible. Ce phénomène d'agrégation est donc principalement dû à deux facteurs :

- la diminution de la taille de la couche diffuse. En effet, la longueur de Debye κ^{-1} , souvent assimilée à l'épaisseur de la double couche, diminue d'un facteur 3 lorsque l'on passe d'une force ionique de 0,01 mol/L à 0,1 mol/L. La couche compacte semble peu influencée par la

force ionique (dans nos conditions expérimentales) c'est donc la taille de la couche diffuse qui est beaucoup plus faible et qui permet donc aux colloïdes de s'approcher les uns des autres.

- l'effet "pontant" des ions divalents et trivalents. En effet, l'ajout d' EuCl_3 à 10^{-3} mol/L est l'exemple le plus parlant. Cet ajout modifie de manière négligeable la force ionique des solutions, mais les ions Eu(III) qui sont adsorbés sur les colloïdes d'après nos simulations MC, peuvent être complexés par plusieurs acides humiques et fulviques simultanément. Ce phénomène est aussi connu pour les ions divalents. Les probabilités de collisions entre les colloïdes étant extrêmement faibles lors des simulations Monte-Carlo, nous n'avons pas réussi à modéliser l'agrégation des substances humiques dans ces mêmes conditions expérimentales.

Une photo des échantillons est présentée dans l'Annexe F. Pour les expériences de voltampérométrie, les échantillons ont été agités fortement 4 minutes avant toute mesure de courant, les substances humiques et l'euporium étaient donc au contact de l'électrode durant les expériences.

Résultats

Les figures 5.11 et 5.12 représentent les voltammogrammes en SWV respectivement dans NaCl et dans la solution imitant l'eau porale du CO_x . Ces figures nous permettent de comparer les effets des AH et AF sur les propriétés rédox des ions Eu(III) .

On remarque que les deux substances humiques ont un effet remarquable sur le courant mesuré par voltampérométrie. Intéressons nous d'abord aux décalages en potentiel observés lors de l'ajout de substances humiques. Sur la figure 5.11, on remarque que le potentiel du Couple Eu(III)/Eu(II) est de -610 mV dans le cas d' EuCl_3 tout seul dans NaCl , de -760 mV dans le cas d'ajout d'acides fulviques et de -810 mV dans le cas d'ajout d'acides humiques. Ce décalage en potentiel traduit donc le changement d'environnement des ions Eu(III) qui sont sûrement complexés par les substances humiques. On peut également remarquer que les pics de courant sont plus larges dans le cas de la présence des substances humiques en solution. Comme nous l'avons dit dans le chapitre deux, cela traduit que le système Eu(III)/Eu(II) est devenu non réversible (transfert électronique à l'électrode beaucoup plus lent et/ou couplé à d'autres réactions).

On peut également noter que le courant de pic diminue fortement lors de l'ajout de substances humiques, ceci peut être dû à trois phénomènes qui peuvent être concomittants :

- la non-réversibilité du transfert électronique s'accompagne toujours d'une diminution du courant,
- les substances humiques peuvent s'adsorber sur la goutte de mercure et ainsi empêcher les réactions (on remarquera que les substances humiques de la Suwannee River contiennent

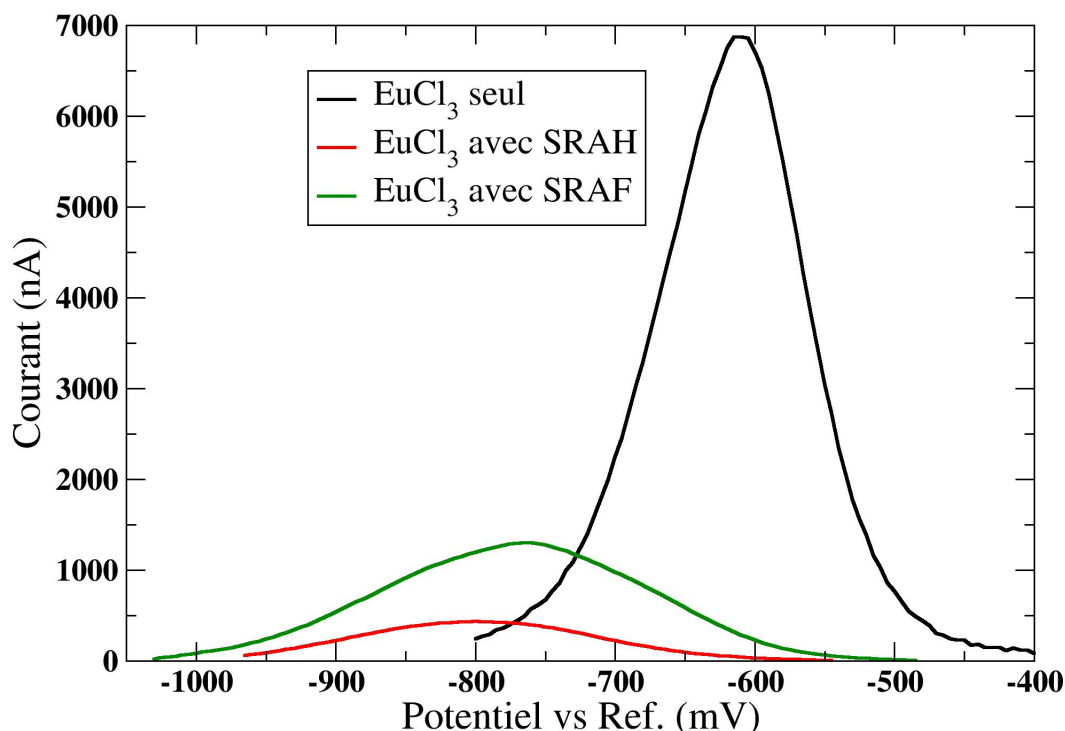


FIG. 5.11 – Voltammogrammes en SWV de d'EuCl₃ 10⁻³ mol/L : dans NaCl 0,09 mol/L (courbe noire), en présence d'acides humiques à 0,5 g/L et dans NaCl 0,09 mol/L (rouge) ou d'acides fulviques à 0,5 g/L dans NaCl 0,09 mol/L (vert).

environ 0,5 % en masse de soufre qui a une très grande affinité pour le mercure),

- enfin, la précipitation des substances humiques et de l'euporium appauvrit la solution en ions Eu(III) et diminue également leur coefficient de diffusion. La concentration et le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive sont deux paramètres dont dépend le courant de pic.

Sur la figure 5.12, on remarque tout d'abord que le pic correspondant aux ions europium n'apparaît pas au même potentiel que dans NaCl, on a ici un potentiel de -690 mV. Ceci est dû à une complexation des ions Eu(III) par certains ions de la solution du CO_x, très vraisemblablement par les ions sulfates. On remarque que les potentiels lors de l'ajout de substances humiques ne varient pas, ce qui signifie que les ions Eu(III) sont pas ou peu complexés par les acides humiques et fulviques. Il peut y avoir deux raisons :

- une plus grande affinité des ions Eu(III) pour les ions sulfates que pour les substances

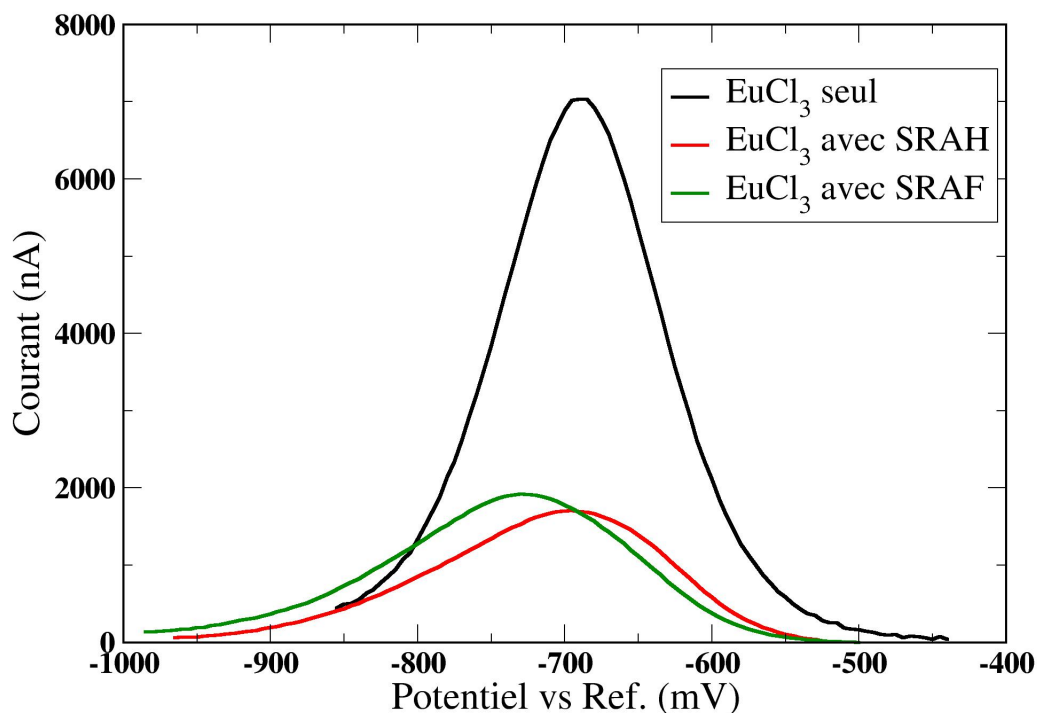


FIG. 5.12 – Voltammogrammes en SWV de d' EuCl_3 10^{-3} mol/L : dans l'eau du COx ($I=0,09$ mol/L) (courbe noire), en présence d'acides humiques à 0,5 g/L et dans l'eau du COx (rouge) ou d'acides fulviques à 0,5 g/L dans l'eau du COx (vert).

humiques et donc une compétition entre les deux ligands,

- une compétition entre les ions Eu(III) et les ions divalents pour la complexation par les SH.

Une étude plus longue et plus poussée serait nécessaire afin de comprendre l'influence de chacune des espèces sur la complexation des ions Eu(III).

Ceci nous indique donc que les ions Eu(III) sont moins complexés (pour une quantité d'AH égale) dans la solution "du COx" que dans la solution de NaCl à la même force ionique. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans la solution du COx, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont également complexés par les AH : il y a donc compétition entre les ions divalents et les ions Eu(III) pour les sites de complexation des substances humiques. On observe un résultat similaire dans le cas des acides fulviques. Ces phénomènes de complexation et de compétition entre les ions divalents

et l'euporium ont déjà été rapportés dans la littérature [157, 158]. Une étude de la compétition entre les SH et les ions sulfates serait également intéressante à mettre en place.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la variation de la charge effective des substances humiques et du PAA pour une force ionique donnée mais avec différentes compositions chimiques. En supposant que les interactions entre les cations et les substances humiques sont principalement gouvernées par l'électrostatique, nous avons pu déterminer, grâce à des simulations Monte-Carlo, la concentration des ions effectivement libres en solution et la quantité d'ions complexés par les colloïdes étudiés. Connaissant leur charge structurale grâce aux données de la littérature, il nous a été possible de déduire la charge effective des substances humiques et de l'acide polyacrylique.

Nous avons montré que dans le cas d'un sel support ne contenant que des cations monovalents (ici, NaCl), la charge ne varie pas selon la concentration en colloïde et, de plus, sa valeur est très proche de celle trouvée sans aucune force ionique imposée (Chapitre 4). Dans le cas d'un sel contenant des cations divalents, on a trouvé que la charge effective des colloïdes étudiés diminue en valeur absolue lorsque le ratio [Colloïdes]/[Cations divalents] diminue. On peut également noter que les variations de la charge effective et du potentiel zêta sont similaires pour des conditions expérimentales données. Enfin, nous avons mis en évidence la compétition entre les ions divalents (calcium et magnésium) et trivalents (euporium) pour la complexation avec les substances humiques grâce à des expériences de voltampérométrie.

Chapitre 6

Conclusion générale

Le but de cette thèse était de pouvoir caractériser d'un point de vue physico-chimique des polyélectrolytes organiques en solution. Nous avons étudié l'acide polyacrylique et différentes substances humiques considérés comme « modèles » de la matière organique altérée du Callovo-Oxfordien. Nous avons analysé la mobilité de ces colloïdes dans différentes conditions expérimentales afin de comprendre les effets du pH (dans le domaine basique) et les effets de la force ionique ainsi que l'influence de la valence des cations utilisés. Nous avons également étudié leur interaction avec l'euporium, un bon analogue de l'americium qui est un actinide mineur.

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, les deux paramètres les plus importants à déterminer pour comprendre la mobilité des substances dans le sol sont leur taille et leur charge. Ces deux paramètres ont été déterminés tout d'abord sans sel ajouté et à différents pH (entre 8 et 12) puis nous avons étudié l'effet de la force ionique ainsi que l'influence des ions multivalents sur ces deux paramètres.

Pour caractériser ces nanocolloïdes organiques, nous avons utilisé plusieurs méthodes. La principale méthode expérimentale utilisée est la conductimétrie haute précision. En associant les résultats expérimentaux de conductimétrie avec une théorie du transport adaptée, cette méthode originale a déjà été utilisée avec succès pour déterminer la taille et la charge d'autres systèmes colloïdaux. Durant cette thèse nous avons pu développer la théorie MSA-transport afin qu'elle soit généralisable à un nombre quelconque d'espèces en solution. Ces calculs théoriques sont en bon accord avec les expériences de conductimétrie dans le cas de quatre espèces en solution. Cette théorie fournit des expressions qui peuvent être résolues analytiquement. Cette approche nous permet d'obtenir des résultats précis et reproductibles mais ne peut pas être utilisée directement dans le cas d'une force ionique trop importante. De plus, dans le cas d'espèces ioniques simples, une fois que le rayon des espèces a été déterminé à partir de la conductivité des électrolytes binaires, aucun autre paramètre ajustable n'est nécessaire pour reproduire la conductivité

des mélanges à plusieurs espèces. Cette méthode peut servir de base à un grand nombre d'applications, comme la détermination de la charge effective de nanocolloïdes, comme pour le cas des systèmes micellaires comme nous l'avons vu dans le cas du tétradécyl triméthylammonium.

Cette méthode de conductimétrie associée à la théorie MSA-transport nous a donc permis de déterminer la taille et la charge des substances humiques et de polyélectrolytes « modèle » en fonction du pH. Nous avons pu confirmer l'augmentation en valeur absolue de la charge effective des substances humiques et de l'acide polyacrylique avec le pH. Cette augmentation est due à la déprotonation progressive des groupements carboxyliques et phénoliques portés par ces nanocolloïdes. De plus, nous avons confirmé que les substances humiques possèdent une taille intrinsèque comprise entre 1 et 2 nm selon les espèces étudiées et cette taille ne semble a priori pas affectée par les variations de pH de la solution. Ces entités « unitaires » sont toutefois susceptibles de s'agréger en solution pour former des assemblages supramoléculaires comme nous avons pu le remarquer lors des expériences de diffusion de lumière dynamique.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la force ionique et de la présence (ou non) d'ions multivalents sur la taille et la charge effective des substances humiques. Nous avons pu utiliser des simulations Monte-Carlo afin de déterminer la charge effective des substances humiques en présence de sel ajouté. Dans ces cas là, il y avait trop de paramètres ajustables pour appliquer directement la théorie MSA-transport pour interpréter les résultats de conductimétrie. Il apparaît que la force ionique, en elle même, n'a qu'assez peu d'effet sur la charge et la taille des substances humiques. En effet, les résultats obtenus sans sel ajouté à pH 8 et en présence de NaCl 0,01 M à pH=7,5 sont très proches et sont également indépendants du ratio $[\text{Na}^+]/[\text{Colloïdes}]$. C'est la présence d'ions multivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Eu^{3+}) qui influe principalement sur la charge effective des substances humiques et de l'acide polyacrylique. Cette dernière diminue en valeur absolue avec l'augmentation du ration $[\text{ions multivalents}]/[\text{Colloïdes}]$ comme cela a été montré à partir des résultats des simulations Monte-Carlo. Cette variation de la charge effective a été confirmée par les expériences de Zetamétrie laser qui ont montré une variation très similaire de la charge effective et du potentiel zêta des colloïdes.

Enfin les expériences de voltampérométrie à signaux carrés de potentiel ont permis de mettre en évidence une compétition entre les ions multivalents pour la complexation des substances humiques. En effet, la complexation des ions Eu(III) par les substances humiques est plus importante dans le cas d'une solution de NaCl à 0,1 M que dans une solution à la même force ionique contenant des ions calcium et magnésium.

Ces premiers résultats nous permettent d'avoir une bonne idée du comportement des substances humiques pour différentes conditions environnementales. Des expériences complémentaires, telles que la mesure des coefficients de diffusion par RMN, pourront compléter ces premières estimations avec des résultats plus quantitatifs. Cette méthodologie pourra ensuite être

appliqué à des espèces humiques et fulviques issues de l'altération de la roche du Callovo-Oxfordien. Une étude d'un système ternaire : argiles/solution/substances humiques pourra ensuite être envisagée avec cette même méthodologie. En effet, la conductimétrie est un outil également bien adapté à l'étude de feuillets d'argiles en solution [81]. De plus, il serait intéressant de développer la théorie MSA-transport afin de pouvoir modéliser les substances humiques par des sphères poreuses ce qui serait plus réaliste compte-tenu de leur structure intrinsèque. Cette modélisation passerait par la modification de la description du potentiel qui comprend, dans le cas de la théorie MSA-transport présentée, ici un terme de sphères dures.

Cette thèse a permis la publication de trois articles dans des journaux internationaux :

1. G. M. Roger, S. Durand-Vidal, O. Bernard, P. Turq, T-M. Perger and M. Bester-Rogac, Interpretation of Conductivity Results from 5 to 45°C on Three Micellar Systems below and above the CMC, *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 16529
2. G. M. Roger, S. Durand-Vidal, O. Bernard and P. Turq, Electrical Conductivity of Mixed Electrolytes : Modelling within the Mean Spherical Approximation *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 8670
3. G. M. Roger, S. Durand-Vidal, O. Bernard, G. Meriguet, S. Altmann and P. Turq Characterization of Humic Substances and Polyacrylic Acid : a High Precision Conductimetry Study, *Colloids and Surfaces A* **2010**, *356*, 51

Annexe A

Conductivité des électrolytes binaires

La conductivité expérimentale de plusieurs électrolytes binaires a été reproduite par la théorie MSA-transport en ajustant le rayon des ions et en partant de l'hypothèse que le rayon de moindre approche de l'ion chlorure est égal à son rayon cristallographique (1,81 angströms) car celui-ci est très peu solvaté en solution.

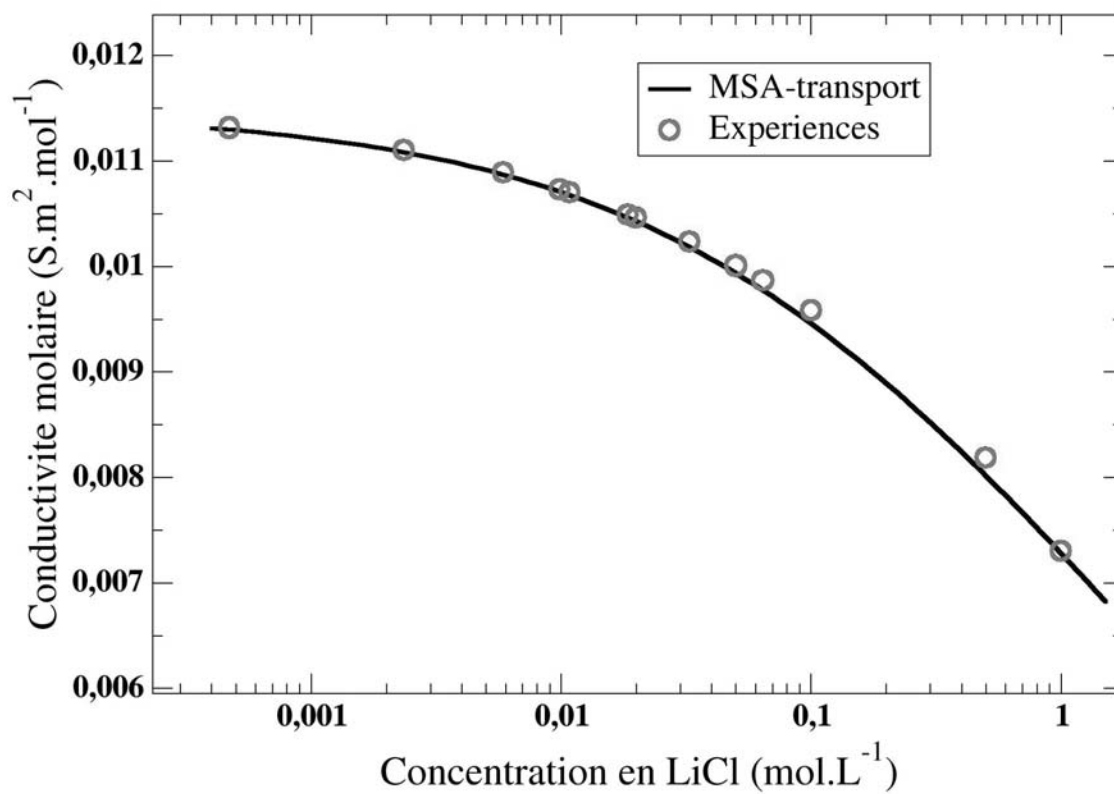


FIG. A.1 – Conductivité électrique molaire d'une solution électrolytique de LiCl à 298 K en fonction de la concentration : points expérimentaux (cercles rouges), calculs MSA-transport (ligne noire)

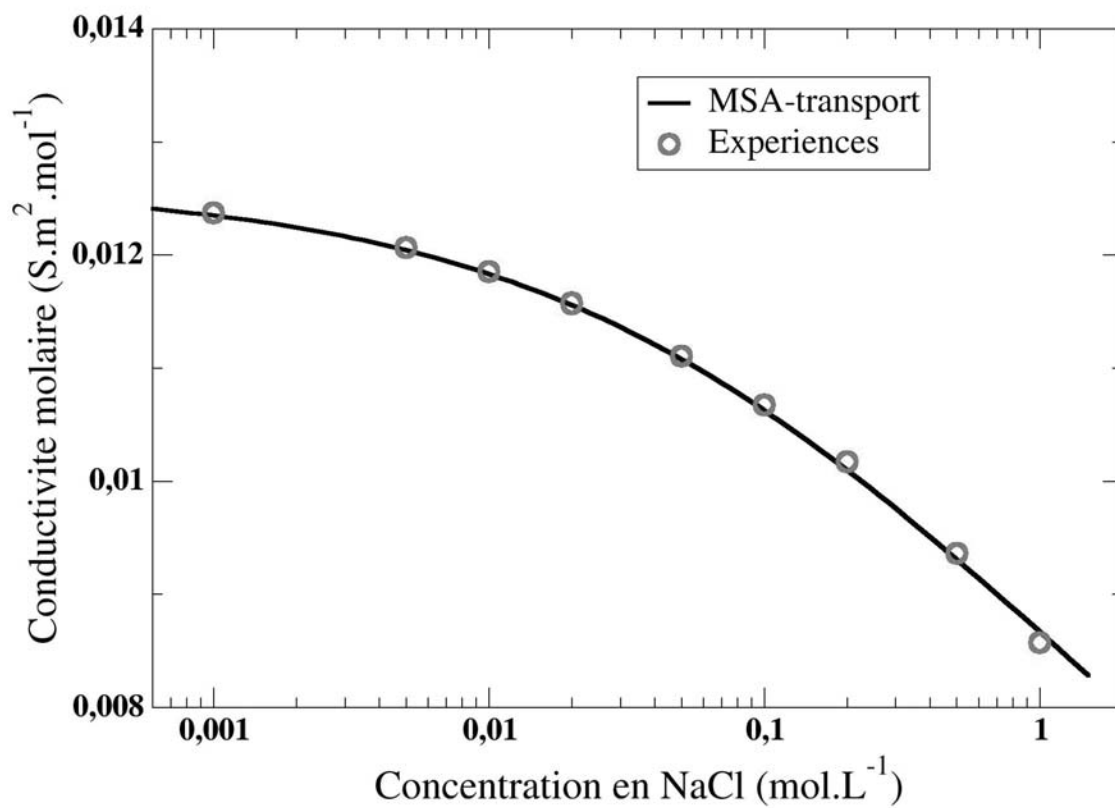


FIG. A.2 – Conductivité électrique molaire d'une solution électrolytique de NaCl à 298 K en fonction de la concentration : points expérimentaux (cercles rouges), calculs MSA-transport (ligne noire)

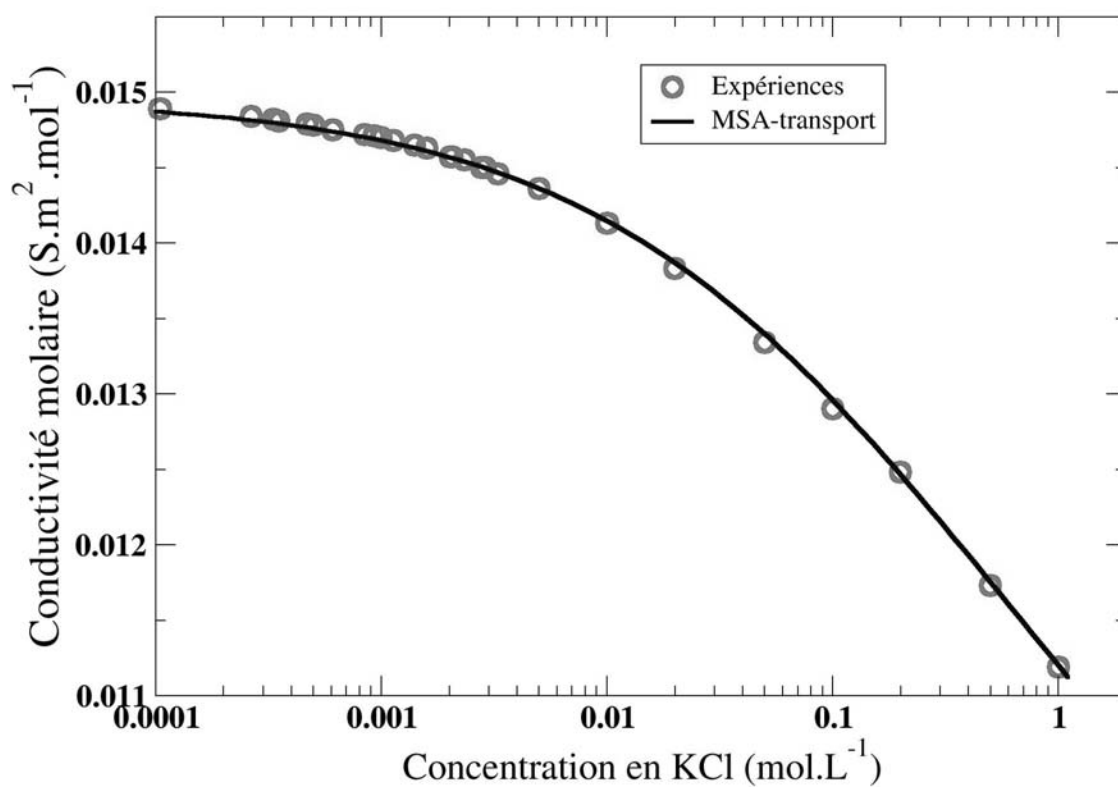


FIG. A.3 – Conductivité électrique molaire d’une solution électrolytique de KCl à 298 K en fonction de la concentration : points expérimentaux (cercles rouges), calculs MSA-transport (ligne noire)

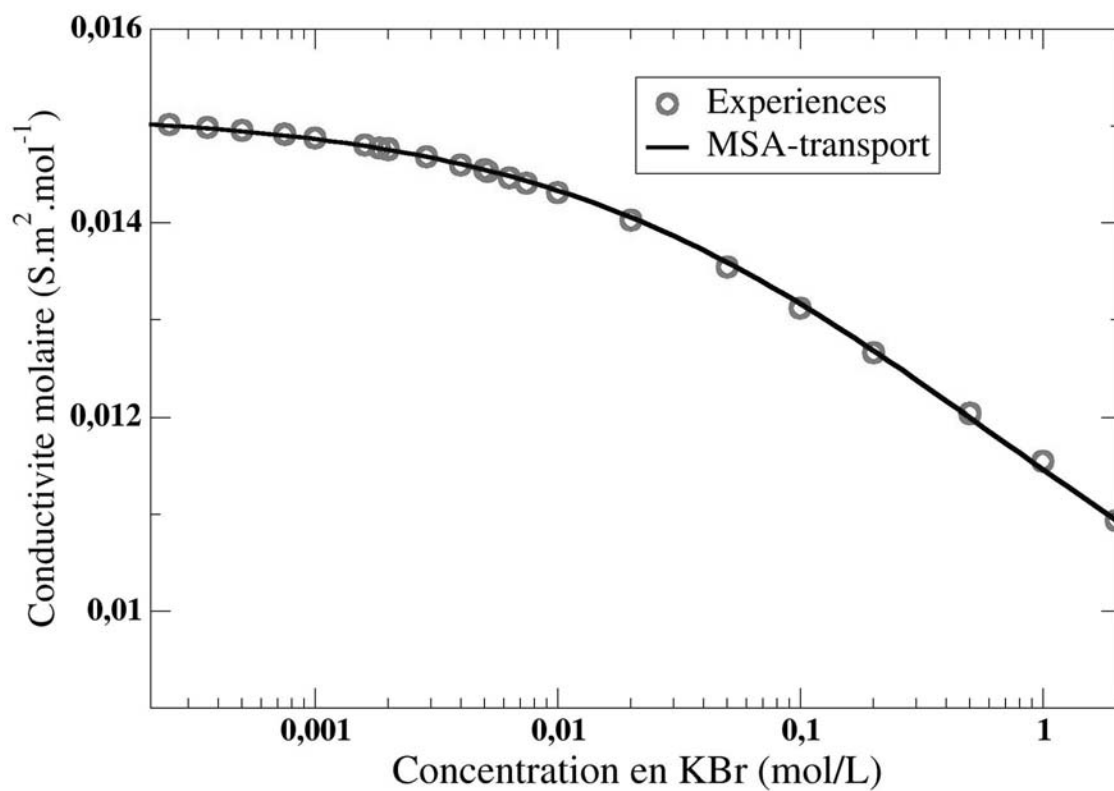


FIG. A.4 – Conductivité électrique molaire d’une solution électrolytique de KBr à 298 K en fonction de la concentration : points expérimentaux (cercles rouges), calculs MSA-transport (ligne noire)

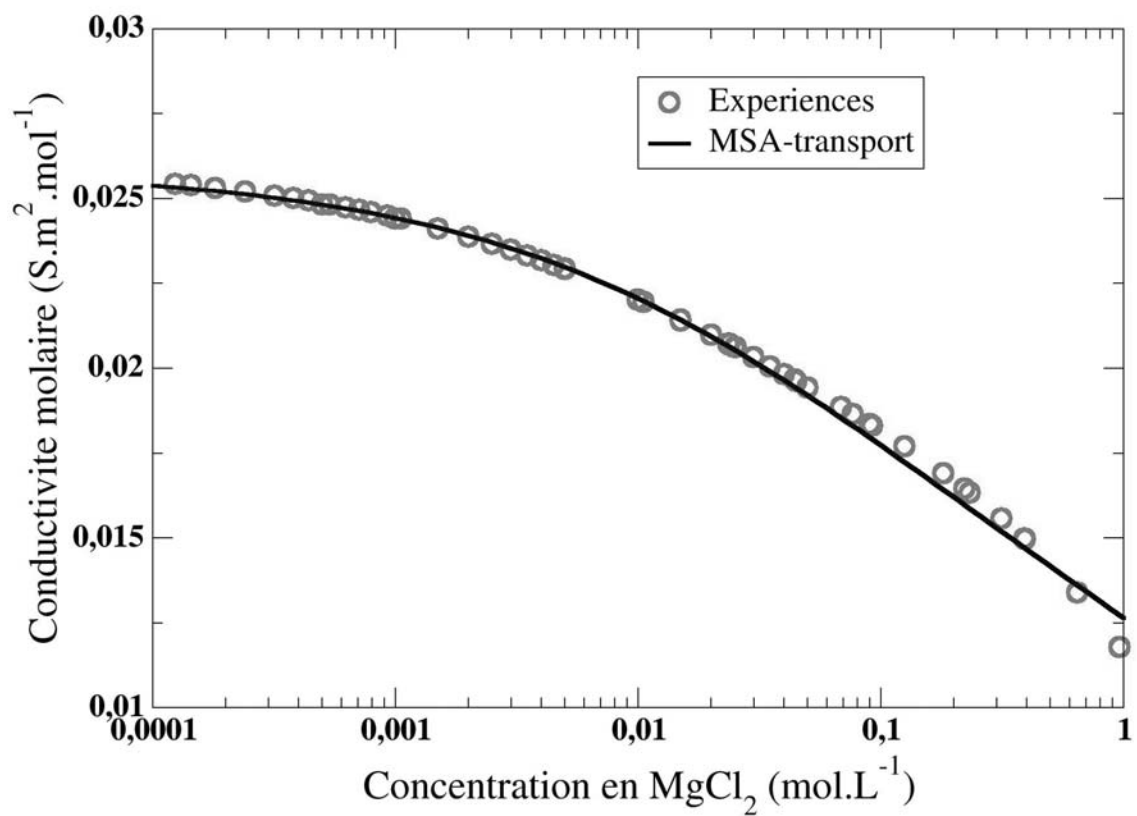


FIG. A.5 – Conductivité électrique molaire d’une solution électrolytique de MgCl_2 à 298 K en fonction de la concentration : points expérimentaux (cercles rouges), calculs MSA-transport (ligne noire)

Annexe B

Publication : Interprétation de résultats de conductimétrie entre 5 et 45 °C pour trois systèmes micellaires

Publication :

Interpretation of Conductivity Results from 5 to 45 °C on Three Micellar Systems below and above the CMC,

J. Phys. Chem. B **2008** *112*, 16529

Interpretation of Conductivity Results from 5 to 45 °C on Three Micellar Systems below and above the CMC

G. M. Roger,* S. Durand-Vidal, O. Bernard, and P. Turq

Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, UMR CNRS 7612, case courrier 51, 4 place Jussieu F-75252 Paris Cedex 05, France

T.-M. Perger and M. Bešter-Rogač

Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Aškerčeva 5, University of Ljubljana, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

Received: June 5, 2008; Revised Manuscript Received: October 22, 2008

Electrical conductivity has been used at different temperatures to study three micellar systems: tetradecyltrimethylammonium chloride (TTACl), dodecyltrimethylammonium chloride (DTACl), and decyltrimethylammonium chloride (DeTACl). A phenomenon of premicellization is observed for DeTACl and DTACl below the critical micellar concentration (CMC). Association constants are introduced in the MSA-transport theory to correctly reproduce experimental conductivity and also calculate the effective charge of the micelles and their degree of dissociation. Various mechanisms are considered to explain premicellization. The formation of a neutral pair followed by an association involving two monomers and a counterion appears to be the most probable first step in the premicellization process.

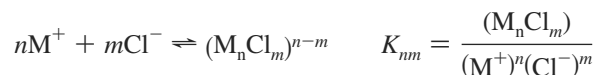
I. Introduction

Surfactants are amphiphilic molecules containing an apolar, long hydrocarbon tail and a polar, usually ionic, head group. They have the property to form micelles above a certain concentration: the critical micellar concentration (CMC). Below the CMC, monomers and counterions are generally assumed to be free in solution, but above the CMC, monomers associate and form micelles. For a given ionic head group and counterion, the longer the hydrocarbon chain, the lower is the CMC. Electrical conductivity is a well-known method for determining the CMC of micellar systems. If conductivity is plotted as a function of the concentration of surfactant, there is a clear break of the curve at the CMC. Moreover, the partial condensation of counterions on their surface leads to an apparent charge Z_{mic} . A transport theory previously elaborated¹ allows us to account for the experimental conductivity quantitatively below and above the CMC and to deduce the apparent charge Z_{mic} and size of the micelle. These are key parameters that control the stability and structural properties of the suspension.

Recently, conductivity measurements were performed on the micellar systems tetradecyltrimethylammonium chloride (TTACl, formula: $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$), dodecyltrimethylammonium chloride (DTACl, formula $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$), and decyltrimethylammonium chloride (DeTACl, formula: $\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$) at temperatures from 5 to 45 °C.²

At concentrations below the CMC, micellar systems do not behave as simple nonassociated electrolytes, and an association phenomenon termed premicellization can occur between the surfactant molecules. For amphiphilic molecules with long hydrocarbon chains, the CMC is very low and premicellization is difficult to observe. Surfactants with shorter chains have higher CMC values, allowing the phenomenon of premicellization to be observed quantitatively from its effect on the

experimental conductivity. The micellar systems cited above permit us to explore this possibility. Premicellization can be described in terms of self-association between the surfactant molecules and association with their counterions. Different chemical equilibria have been studied. Numerous authors^{3–8} used stepwise equilibria to describe the micellization process. In this model, different premicellar species formed by n monomers and m Cl^- counterions can be described by chemical equilibria:



Then, in order to take into account the contributions of all these premicellar species in the theoretical conductivity, we need to consider a diffusion coefficient D_{nm} and a chemical constant K_{nm} for each formed species.

The calculated conductivity would be in very good agreement with the experimental one, but the number of fitting parameters would not be reasonable. Possibly different choices among the values of these parameters would produce very close values of theoretical conductivity. At very low concentration, only the smallest formed species in the premicellization process give sensible contributions to the theoretical conductivity. Then in this study we choose to consider the relative contributions of these smallest clusters as first difference from ideality in conductivity far below the CMC. At finite concentration, relaxation of the ionic atmosphere and electrophoretic effect must be taken into account in order to recover quantitatively the experimental conductivity of dissociated electrolyte. In the present case we also take into account these effects since they contribute to the deviations from ideality in the same range of concentrations where the premicellization process occurs.

The transport theory is employed to deduce, from conductivity results, association constants between monomers and counterions below the CMC and the effective charge of micelles above the

* Corresponding author. E-mail: gaelle.roger@upmc.fr.

CMC. In practice, association constants are adjusted to fit the experimental conductivity obtained below the CMC. The adjustable parameter above the CMC is the effective charge of the micelles. As electrical conductivity depends on the nature of particles and also on temperature, it is possible to study the dependence of the association constant and the effective charge of the micelle by this technique. It also enables the influence of the chain length of the monomer on the association constant and the apparent charge of the micelles to be studied.

The paper is organized as follows. The experimental section describes the procedure used to measure the electrical conductivity. The theoretical treatment of the conductivity follows, the transport theory being presented, and the way to introduce association constants into these calculations is explained. The last section presents results, discussion of the different phenomena observed, and conclusions.

II. Experimental Section

In view to exhaust the variations of the conductivity, the molar conductivity is represented as a function of the square root of concentration. This is often clearer than representations of the specific conductivity that tend to zero at low concentrations and do not allow exploitation of the results. Dividing by C expands the scale of molar conductivity and its variation. Moreover, at low concentrations molar conductivity is assumed, based on the limiting law of Onsager,⁹ to vary linearly with the square root of the total surfactant concentration. For these reasons molar conductivity is plotted as a function of \sqrt{C} .

A. Materials. Decyltrimethylammonium chloride (DeTACl, $\geq 98\%$), dodecyltrimethylammonium chloride (DTACl, $\geq 98\%$), and tetradecyltrimethylammonium chloride (TTACl, $\geq 99\%$) were obtained from Anatrace, Inc. (Maumee, OH) and stored in a refrigerator. They were used as received. Pyrene (Py, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, Germany) as a fluorescent probe and cetylpyridinium chloride monohydrate (CPyCl, Sigma-Aldrich, Germany) as a fluorescence quencher were used. Pyrene was recrystallized twice from absolute ethanol (Merck, Germany).

Demineralized water was bidistilled in a quartz apparatus (DESTAMAT Bi18E, Heraeus). The final product, with a specific conductivity of less than $5 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$, was distilled into a flask that allowed storage under an atmosphere of nitrogen.

B. Measurement of Micellar Aggregation Number. The micellar aggregation number (n_{agg}) was obtained using the fluorescence quenching method proposed by Turro and Yekta.¹⁰ According to this method, the fluorescence emitted from a micelle-bound fluorophor (luminescent probe) is quenched by the appropriate quencher molecule, which also resides in the micellar phase. The pertinent experimental information is the decrease of the fluorescence intensity as the quencher concentration increases. It is evident that the fluorescence quenching depends strongly on the micelle/water distribution of the fluorophor and the quencher, but it gives in general good and reliable results, provided some experimental conditions are fulfilled.¹¹ It is reported^{11,12} that pyrene as a luminescence probe and CPyCl as a quencher constitute an efficient quencher/fluorophor pair that ensures the fulfillment of the appropriate requirements for the application of the method. The method has been successfully applied to the determination of mean aggregation numbers of numerous micellar systems recently and seems to be reliable.^{13–21}

In the fluorescence quenching studies, the concentrations of Py and surfactant in the solutions are kept constant, while the concentration of the quencher is varied. The solutions for the

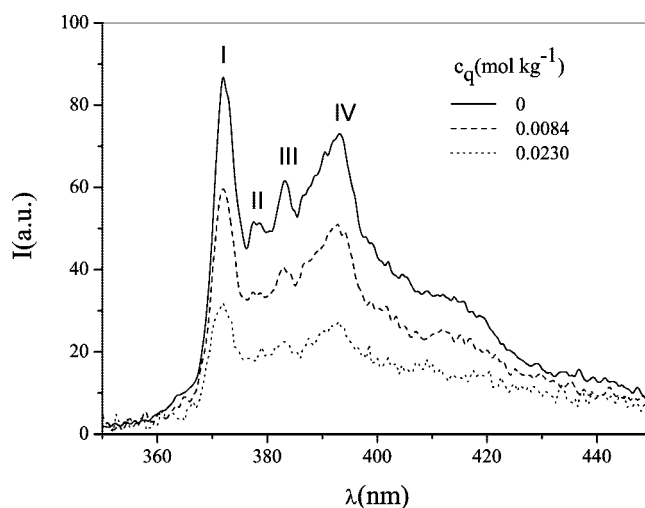


Figure 1. Fluorescence emission spectra of pyrene solubilized in DeTACl micellar solutions at 298.15 K in the presence of different quencher concentration C_q ($\lambda_{\text{exc}} = 334 \text{ nm}$).

determination of the micellar aggregation numbers were prepared as follows. First the saturated solution of Py in water with a concentration of $\sim 3 \mu\text{mol L}^{-1}$ was prepared. From the aqueous Py solution the surfactant stock solutions were prepared with surfactant concentration well above the respective CMC's. Separately, quencher stock solutions were prepared from the aqueous Py solution. By mixing the surfactant/Py stock solutions without quencher and quencher/Py stock solutions in known properties, seven solutions varying in quencher concentration were prepared. These solutions were sonicated at least for 30 min at 25 °C and then allowed to stand at 25 °C for 24 h to become stabilized.

Pyrene fluorescence spectra were recorded on a Perkin-Elmer LS-50 luminescence spectrometer fitted with a 150 W high-pressure xenon lamp and a 1 cm path quartz cuvette. Temperature was controlled to ± 0.1 °C. Excitation and emission slit widths were set for 2.5 nm bandwidth. The scan rate was 120 nm/min. Emission spectra of pyrene were recorded from 350 to 450 nm after excitation at 334 nm. For each sample, at 25.0 ± 0.1 °C, five emission spectra were recorded and averaged.

The results obtained in our experiments of the quenching studies show how the pyrene fluorescence emission is quenched as the quencher concentration in the micelles system increase. An example is presented in Figure 1.

The quenching experiments were analyzed using the following equation:

$$\ln(I_0/I) = \frac{C_q n_{\text{agg}}}{C_s - \text{CMC}} \quad (1)$$

where I and I_0 are the fluorescence intensities in the presence and absence of quencher, respectively; C_s and C_q are the concentrations of surfactant and quencher. The intensity of band IV in the pyrene emission spectrum—the emission peak at $\sim 390 \text{ nm}$ —was recorded to avoid scattering problems which could occur if the intensity of band I (at $\sim 370 \text{ nm}$) was used.

The results of quenching experiments are presented in Figure 2. CMC values were previously determined² by the intersection of two straight lines of the specific conductivity—concentration plots above and below the change in the slope:^{22,23} 5.61, 22.1, and 94.4 mmol/L for TTACl, DTACl, and DeTACl, respectively. CMC values have also been calculated through a

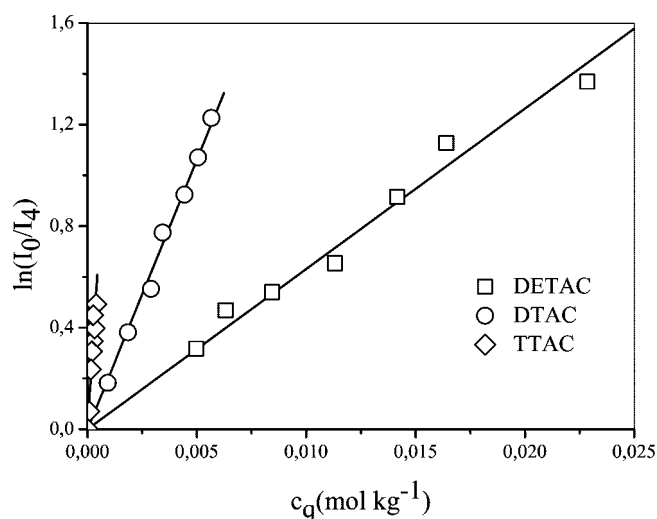


Figure 2. Quenching plots of pyrene fluorescence in the investigated micellar solutions at 298.15 K. Solid line are the best fit to eq 1.

mathematical model of conductivity results.²⁴ The results are in good agreement with the values found previously: 5.53 ± 0.45 mmol/L for TTACl, 21.5 ± 2.62 mmol/L for DTACl, and 86.9 ± 26.7 mmol/L for DeTACl. The CMC were also compared with values in the book from National Bureau of Standards.²⁵ The values are lower than the previous ones but are still in the same range.

From the slope of the quenching plots and by using the known CMC values² the aggregation numbers were determined to be $n_{\text{agg}} = 26 \pm 3$, 35 ± 2 , and 52 ± 3 for DeTACl, DTACl, and TTACl, respectively, at 25 °C. The aggregation number of DTACl is in good agreement with the value of Alargova et al.,²⁶ but it has to be noted that the data reported in different sources are rather scarce (for DeTACl, TTACl) or differ exceedingly (32–65 for DTACl).^{27–29} In our further procedure the aggregation numbers are assumed to be temperature independent. A complementary study should be done at different temperatures to verify this assumption.

C. Conductivity Measurements. Stock solutions for conductivity measurements were prepared by adding a weighed amount of water to a weighed amount of the surfactant. The concentrations of all stock solutions were checked by potentiometric titration with AgNO_3 standard solution (Merck) using a Cl^- ion selective electrode.

A three-electrode measuring cell, described elsewhere,³⁰ was used for conductivity measurements. The cell was calibrated with dilute potassium chloride solutions.³¹ It was immersed in the high-precision thermostat described previously.³² The temperature dependence of the cell constant was taken into account.³¹ The water bath was set to each temperature, using a temperature control program with a reproducibility of 0.005 K. The temperature in the precision thermostat bath was checked with a calibrated Pt100 resistance thermometer (MPMI 1004/300 Merz) connected to an HP 3458 A. The resistance of the solutions was measured in the cell using a precision LCR Meter Agilent 4284 A.

At the beginning of every measuring cycle, the cell was filled with a weighed amount (~ 660 g) of water. The solvent conductivity was measured at each of the preprogrammed range of temperatures. Weighed amounts of a stock solution of DeTACl, DTACl, or TTACl were then added successively, using a gastight syringe, and resistance is measured for each concentration over the same range of temperatures. After every addition, the temperature program was run by the computer,

and all measured data (frequency-dependent resistance, temperature) were stored and partially shown on display to track the measuring process. A home-developed software package was used for temperature control and acquisition of conductance data. The measuring procedure, including corrections and extrapolation of the sample conductivity to infinite frequency, has been previously described.³²

The molar concentrations c were determined from the weights and the corresponding solution densities, d . The latter was assumed to change linearly with increasing salt content for diluted solutions, $d = d_0 + b\bar{m}$, where d_0 is the density of water (Table A in Supporting Information), \bar{m} is the molality of the electrolyte (moles of electrolyte per kilogram of solution), and b is the density gradient ($\text{kg}^2 \text{mol}^{-1} \text{dm}^{-3}$). The densities of the solutions were determined at 25 °C by the method of Kratky et al.³³ using a Paar densimeter (DMA 60, DMA 601 HT) combined with a precision thermostat. The values of -0.018 , -0.024 , and $-0.028 \text{ kg}^2 \text{mol}^{-1} \text{dm}^{-3}$ for b were obtained for DeTACl, DTACl, and TTACl, respectively, in aqueous solution. As usual, they are considered to be independent of temperature. The measured conductivities of all investigated systems are given in Tables B, C, and D in the Supporting Information as a function of the temperature-independent molonities, \bar{m} . The latter can be converted to the temperature-dependent molarities by use of the relationship $c = \bar{m}d$. Considering the sources of error (calibration, measurements, impurities), the specific conductivities are estimated to be accurate to within 0.2%.

III. Determination of the Charge of Micelles and Thermodynamic Constant Applying to the MSA-Transport Theory

A. MSA-Transport Theory. The theoretical description of electrical conductivity used here is based on Onsager's continuity equations.^{9,34} It treats the solution in the framework of a primitive model, which assumes the solvent to be a continuous medium and ions to be charged hard spheres. Each species has its individual closest distance of approach. The ionic distribution at equilibrium is described by the mean spherical approximation (MSA),³⁵ and a linear perturbation technique is used to describe the dynamic properties.³⁶ The resulting theory is thus called the MSA-transport theory and has been extended to solutions containing three different ionic species.³⁷ This theory has been compared with and validated by Brownian dynamics results several times.^{1,38,39} The specific conductivity of the solution is given by the following formula:¹

$$\chi = \frac{e^2}{k_B T} \sum_{i=1}^3 n_i D_i^0 Z_i^2 \left(1 + \frac{\delta k_i^{\text{rel}}}{k_i} \right) \left(1 + \frac{\delta v_i^{\text{hyd}}}{v_i^0} \right) \quad (2)$$

where e is the elementary charge, k_B the Boltzmann constant, T the absolute temperature, Z_i the valency of the species i , n_i its concentration (in m^{-3}), and D_i^0 its diffusion coefficient at infinite dilution. $\delta k_i^{\text{rel}}/k_i$ is the relaxation correction that accounts for electrostatic friction, and $\delta v_i^{\text{hyd}}/v_i^0$ is the hydrodynamic or electrophoretic correction. The calculation of electrical conductivity is based on the assumption that the dominant forces which determine the deviations from ideal behavior (i.e., without any interaction between ions) are the relaxation and electrophoretic forces.^{9,34} The first appears when the ionic equilibrium distribution is perturbed by some external force. In that case, electrostatic forces appear which tend to restore the equilibrium distribution of ions. This effect is called the relaxation effect. On the other hand, when external forces are applied to the

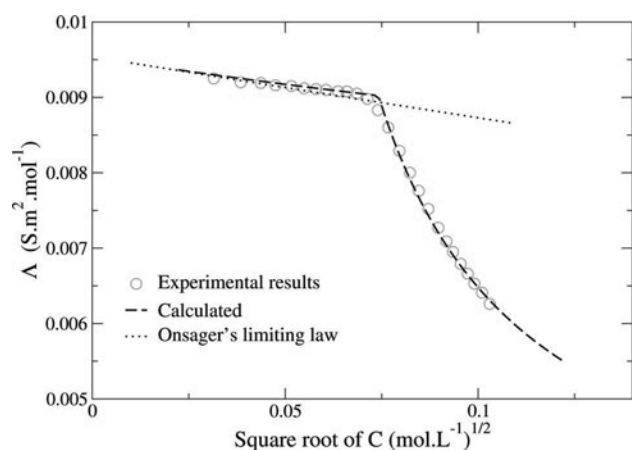


Figure 3. Molar electrical conductivity of TTACl solutions at 298.15 K as a function of the square root of the total monomer concentration: experimental data (circles), MSA-transport calculations with association (solid line); without association (dashed line), and Onsager's limiting law (dotted line). $D_{\text{Cl}^-}^0 = 2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{mon}}^0 = 5.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{mic}}^0 = 1.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \times 10^{-10} \text{ m}$, $r_{\text{mon}} = 4.48 \times 10^{-10} \text{ m}$, $r_{\text{mic}} = 20.4 \times 10^{-10} \text{ m}$, $Z_{\text{mic}} = 19$, $n_{\text{agg}} = 52$, and $\text{CMC} = 5.61 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

solution, the different ions have different drift velocities. Hydrodynamic interactions of ions are mediated by the solvent, and this effect is called the electrophoretic effect. Explicit formulas of those terms are given in the Appendix. As far as the electrical conductivity is involved, the electrophoretic effect is greater than the relaxation effect, and it strongly decreases the conductivity. This MSA approach was tested for many simple ions,⁴⁰ and the same set of parameters (radii and diffusion coefficients) was allowed to reproduce many equilibria and transport properties.

The conductivity depends on the charged species which are present in solution. In the simplest case, two species are considered below the CMC: the monomer and its counterion. If association is assumed, other species are present below the CMC: the monomer, its counterion, and species resulting from association. In the simplest case, three species are also considered above the CMC: monomers, counterions, and micelles.

Relaxation and electrophoretic corrections are both functions of the set of concentrations n_i . When association is assumed, other species are also taken into account in calculating the corrections. In this paper the molar conductivity Λ was used. It is defined by the specific conductivity divided by the total monomer molar concentration C (mol m^{-3}):

$$\Lambda = \frac{\chi}{C}$$

Some input parameters such as the charge of the ions, their radius (closest distance of approach), and their diffusion coefficient at infinite dilution are needed to calculate the conductivity by eq 2. The procedure used is described in the following.

B. Below the CMC. A first attempt to reproduce experimental results without any association constant was performed. The results obtained for TTACl, DTACl, and DeTACl are presented in Figures 3, 4, and 5 (dashed lines), respectively. These figures represent the experimental (circles) and calculated molar conductivities of each system as a function of the square root of total monomer concentration. The conductivity of TTACl is well reproduced with only monomers and counterions, but it is necessary to introduce an association constant to reproduce the conductivity of DTACl and DeTACl below the CMC. When

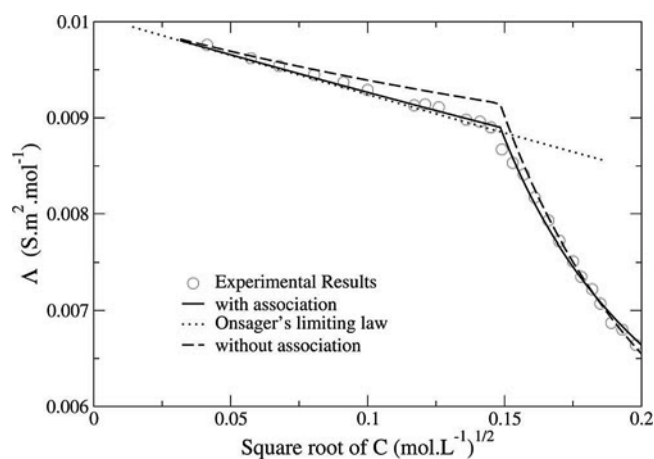


Figure 4. Molar electrical conductivity of DTACl solutions at 298.15 K as a function of the square root of the total monomer concentration: experimental data (circles), MSA-transport calculations with association (solid line); without association (dashed line) and Onsager's limiting law (dotted line). $D_{\text{Cl}^-}^0 = 2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{mon}}^0 = 6.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{mic}}^0 = 1.47 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \times 10^{-10} \text{ m}$, $r_{\text{mon}} = 4.26 \times 10^{-10} \text{ m}$, $r_{\text{mic}} = 16.6 \times 10^{-10} \text{ m}$, $Z_{\text{mic}} = 14$ (without association), $Z_{\text{mic}} = 16$ (with association), $n_{\text{agg}} = 35$, and $\text{CMC} = 22.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

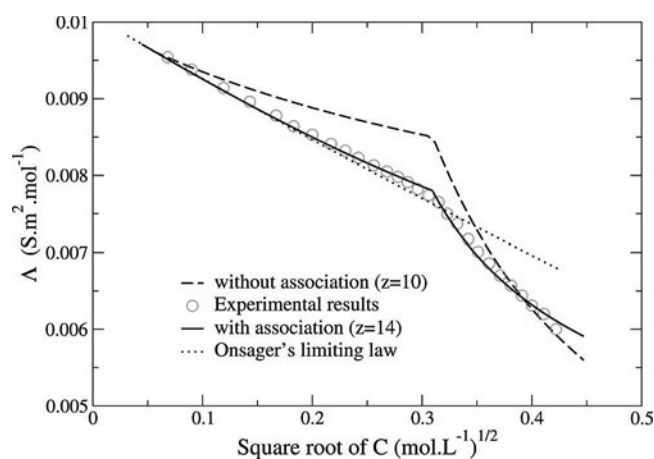


Figure 5. Molar electrical conductivity of DeTACl solutions at 298.15 K as a function of the square root of the total monomer concentration: experimental data (circles), MSA-transport calculations with association (solid line), without association (dashed line), and Onsager's limiting law (dotted line). $D_{\text{Cl}^-}^0 = 2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{mon}}^0 = 6.55 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{mic}}^0 = 1.74 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \times 10^{-10} \text{ m}$, $r_{\text{mon}} = 4.02 \times 10^{-10} \text{ m}$, $r_{\text{mic}} = 14.1 \times 10^{-10} \text{ m}$, $Z_{\text{mic}} = 10$ (without association), $Z_{\text{mic}} = 14$ (with association), $n_{\text{agg}} = 26$, and $\text{CMC} = 94.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

monomers and counterions associate, there are fewer free species in solution and consequently with an important decrease of the molar conductivity. For DTACl and DeTACl it appears that monomers and counterions may react together below the CMC. As said previously in the Introduction, the model used here is the pseudophase model, and we choose to consider only the relative contributions of the smallest clusters. The diffusion coefficients of monomers were determined from the most diluted points of conductivity. It can be seen that, for DTACl and DeTACl, the first experimental points are not diluted enough to determine diffusion coefficients with the same accuracy as TTACl. For these points D_{mon}^0 is the only adjustable parameter. The association constant will be determined thanks to more concentrated points but still below the CMC.

The simplest equilibria were chosen and are described in the Results and Discussion. These equilibria are considered as frozen

at concentrations above the CMC. In other terms all species added after the CMC will be assumed to form micelles and not to react together. The concentrations of the different species can be expressed as follows: (i) below the CMC and without association, the concentration of free monomers and counterions is equal to C , the total monomer concentration; (ii) below the CMC and with association, the concentration of free monomers and counterions is equal to C minus species involved in the association.

Radii of monomers were calculated thanks to the Stokes–Einstein relation, assuming that monomers have a globally spherical shape in aqueous medium:

$$r_{\text{mon}} = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta D_{\text{mon}}^0}$$

where D_{mon}^0 is the diffusion coefficient of the monomer, k_{B} the Boltzmann constant, r_{mon} the radius of the monomer, and η the dynamic viscosity which varies with the temperature.

C. Above the CMC. In order to find the effective charge of the micelle, it is necessary to determine other parameters needed for the conductivity calculation. The parameters relating to the counterion Cl^- are well-known and are taken from the literature. The size of micelles was estimated by eq 3 in ref 41:

$$r_{\text{mic}} = 1.50 + 1.26n_{\text{C}} \quad (\text{in } \text{Å}) \quad (3)$$

The sizes of micelles are kept constant for each species at each temperature or concentration. Numerical values are given in the following. It should be noted that eq 3 is only used for micelles and not for other species that could appear through association before the CMC. The size of that other species can be estimated when adding up sizes of the associated species.

Assuming that micelles have a spherical shape, the diffusion coefficient of the micelle was calculated at each temperature using the Stokes–Einstein relation from the previously determined radius. In this paper micelles are considered as smooth charged hard spheres. This model should be realistic because of the thermal rotation. At our frequencies (1–10 kHz) it is reasonable to assume that the effective geometry of the micelle is a sphere. At high frequencies (i.e., higher than 1 GHz) the instantaneous deformation of the micelle should be taken into account.⁴² The aggregation number, which has a great importance on the shape of the conductivity curve, comes from the previous fluorescence study (see Experimental Section). The only unknown parameter above the CMC is thus the effective charge of the micelle Z_{mic} . The apparent, or effective, charge of a micelle is equal to the aggregation number minus the number of counterions condensed on the micelle. Above the CMC, the effective charge is thus taken as an adjustable parameter that is modified to obtain the best fit of MSA-transport results to the experimental results.

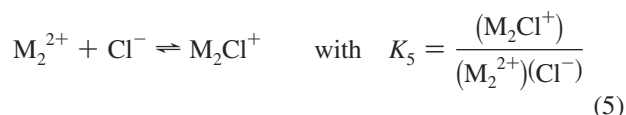
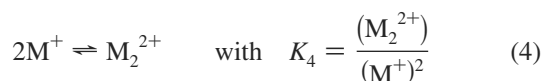
IV. Results and Discussion

A. Presentation of the Different Reactions. 1. Without Association. Experimental conductivity was first fitted without an association constant. Results are presented in Figures 3, 4, and 5 (dashed lines) for $T = 298.15$ K for TTACl, DTACl, and DeTACl. As said previously, the conductivity results for TTACl are correctly fitted but not those for DTACl and DeTACl. Indeed, the experimental conductivity is uniformly lower than that from the MSA calculations, especially at concentrations below the CMC. This phenomenon is observed for DTACl and DeTACl at all temperatures and is more marked for the former.

The fact that the conductivity is not correctly reproduced below the CMC implies that the effective charge obtained above the CMC may be wrong. This explains why different effective charges are found with (dotted lines) and without association.

Onsager's limiting law is also plotted in Figures 3, 4, and 5. In each case this limiting law lies well below the experimental results. This law assumes that particles and ions in solution are punctual. Introducing finite radii for species results in calculated molar conductivities being greater. If the size of particles is adjusted in order to fit the experimental conductivity with the limiting law, the resulting sizes are unrealistic. This underlines the presence of attractive forces which tend to lower the conductivity and can be described through the introduction of an association phenomenon in the MSA-transport calculations. Moreover, association phenomenon must be taken into account below the CMC to determine the correct charge above the CMC.

2. With Association. Different association processes were investigated. The first ones are

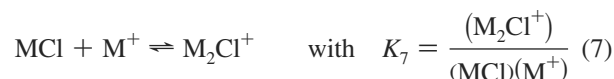


These reactions represent the formation of a dimer on which a counterion is condensed. The first step is the association of two monomers through their hydrophobic tails, and the second is the condensation of a counterion onto this dimer. However, this reaction does not lead to the conductivity results being fitted correctly. The contribution of a given charged species i to specific conductivity is proportional to $n_i Z_i^2 D_i^0$. The species M_2^{2+} has a charge 2 times bigger than M^+ , and its diffusion coefficient is equal to or larger than $D_{\text{M}^+}^0/2$. Even with the second equilibrium, which tends to lower the conductivity, the resulting calculated conductivity is higher than the one found without association. Thus, this reaction cannot explain the experimental results.

Other reactions can be proposed which lead to the same species M_2Cl^+ but on a different path. First, an equilibrium of association between cations and anions is assumed:



where M^+ represents the monomer and MCl the species formed from an association between the monomer and chloride ion. The second equilibrium is given by



These equilibria allow us to describe the experimental results correctly. The best fits obtained in the three different cases are presented in Figure 6 with values obtained for K for each reaction. This figure represents molar conductivities obtained below the CMC as a function of the root of total monomer concentration, taking into consideration the prior association

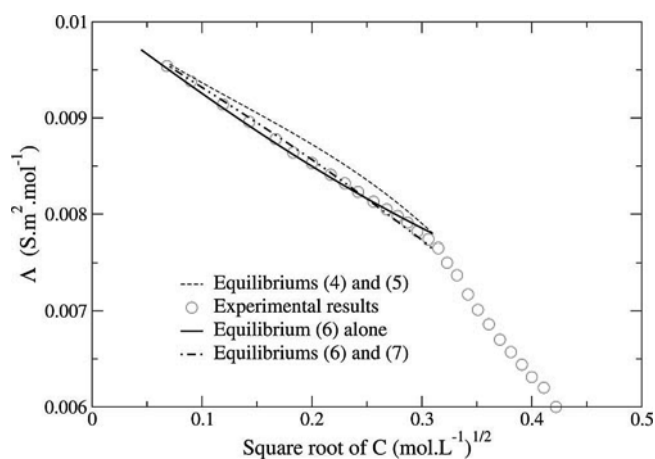


Figure 6. Molar electrical conductivity of DeTACl solutions at 298.15 K below the CMC as a function of the square root of the total monomer concentration: experimental data (circles). $D_{\text{Cl}^-}^0 = 2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{mon}}^0 = 6.55 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{mic}}^0 = 1.74 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \times 10^{-10} \text{ m}$, $r_{\text{mon}} = 4.02 \times 10^{-10} \text{ m}$, $K_4 = 1.0$, and $K_5 = 10.0$ (dashed line); $K_{6,\text{alone}} = 1.9$ (solid line); $K_6 = 0.66$ and $K_7 = 12.5$ (dashed-dotted line).

reactions. In order to compare objectively the different fits obtained, the AARD (absolute average relative deviation) is calculated:

$$\text{AARD} (\%) = \frac{100}{N} \sum_{j=1}^N \frac{|\chi_{\text{exp}}(j) - \chi_{\text{calculated}}(j)|}{\chi_{\text{exp}}(j)}$$

where j represents experimental points and N the number of experimental points.

It can be seen that equilibria (4) and (5) do not allow experimental results to be reproduced (AARD = 1.11%). A better fit is obtained with equilibrium (6) alone (AARD = 1.06%). The best fit is obtained with equilibria (6) and (7) (AARD = 0.57%). However, adding the second equilibrium requires supplementary adjustable parameters to be determined (the association constant corresponding to eq 7 and the diffusion coefficient of M_2Cl^+). Moreover, it was found that the determining step of this reaction was the formation of the ion pair because formation of a noncharged species lower the conductivity significantly. Equilibrium (7) describes the phenomenon of premicellization where two monomers are associated below the CMC.

In order to describe the conductivity of each system at each temperature, we need to simplify the problem and to keep only one adjustable parameter. The technique used is detailed in the following. If only the simplest equilibrium (6) is assumed, the thermodynamic constant corresponding to this equation is the following (where items in parentheses represent activities and in square brackets concentrations in mol L^{-1}):

$$K_6 = \frac{(\text{MCl})}{(\text{M}^+)(\text{Cl}^-)} = \frac{[\text{MCl}]}{[\text{M}^+][\text{Cl}^-]} \frac{\gamma_{\text{MCl}}}{\gamma_{\text{M}^+}\gamma_{\text{Cl}^-}} = K'F \quad (8)$$

where γ_i represents the activity coefficient of the species i with the apparent association constant K' :

$$K' = \frac{[\text{MCl}]}{[\text{M}^+][\text{Cl}^-]}$$

and F the ratio of the activity coefficients:

$$F = \frac{\gamma_{\text{MCl}}}{\gamma_{\text{M}^+}\gamma_{\text{Cl}^-}}$$

The MSA theory enables activity coefficients γ_i^{43} to be obtained. These coefficients depend on the radii of the species, their concentrations, and their charge. The thermodynamic constant K_6 is adjusted in order to reproduce the experimental conductivity. For the first iteration we assume that the apparent constant K'_6 is equal to K_6 . An iterative process then allows us to calculate concentrations, activity coefficients, and finally the apparent constant K'_6 .

The expressions of the concentrations of the different species below the CMC are

$$[\text{MCl}] = \frac{2CK'_6 + 1 - \sqrt{4CK'_6 + 1}}{2K'_6} \quad (9)$$

and $[\text{M}^+]_{\text{free}} = [\text{Cl}^-]_{\text{free}} = C - [\text{MCl}]$ where C is the total monomer concentration. As stated earlier, this equilibrium is frozen above the CMC. In other words, $[\text{M}^+]_{\text{free}}$ above the CMC is the same as the one calculated at the CMC.

Above the CMC, concentrations of the different species are given by

$$C_{\text{micelles}} = \frac{C - \text{CMC}}{n_{\text{agg}}}$$

where n_{agg} is the aggregation number

$$[\text{Cl}^-]_{\text{free}} = \text{CMC} - [\text{MCl}] + |Z_{\text{mic}}|C_{\text{micelles}}$$

where Z_{mic} is the apparent charge of the micelle and

$$[\text{M}^+]_{\text{free}} = \text{CMC} - [\text{MCl}]$$

where the apparent charge of the micelle Z_{mic} is adjusted in order to fit the conductivity above the CMC. Tables 1, 2, and 3 present the values of K_6 and Z_{mic} for TTACl, DTACl, and DeTACl as a function of temperature together with the degree of dissociation α . The latter depends on the effective charge of the micelle and on the aggregation number:

$$\alpha = \frac{Z_{\text{mic}}}{n_{\text{agg}}}$$

where $1 - \alpha$ represents the proportion of counterions condensed on the micelle. Experimental electrical conductivity was also used to obtain an approximate value of α , taken as the ratio of the slopes of the specific conductivity versus C plot above and below the break corresponding to the CMC.⁴⁴⁻⁴⁶ These ratios are given in Table 1 in ref 2 and are in very good agreement with our results. A similar study has been performed by Mehta et al.⁴⁷ for DTACl and obtained results are close to our values. The dissociation coefficient was also determined by Gaillon et al.⁴⁸ for DTACl at 25 °C using a specific ion electrode, and their result (42) is in good agreement with ours (46).

AARD was also calculated for the three micellar systems at different temperatures.

The molar conductivities calculated with an association constant for DTACl and DeTACl at 298.15 K are represented in Figures 4 and 5 as a function of \sqrt{C} .

B. Variation of the Effective Charge and the Thermodynamic Constant. The variation of the apparent charge of micelles as a function of temperature is presented in Tables 1-3, and at first sight it appears that, if we compare results obtained for TTACl, DTACl, and DeTACl at the same temperature, the

TABLE 1: Values of the Diffusion Coefficient of the Monomer at Infinite Dilution, the Apparent Charge of the Micelle, Dissociation Degree, and Absolute Average Relative Deviation as a Function of Temperature for TTACl

T (K)	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
D_{mon}^0 (10^{-10} m ² s ⁻¹)	2.45	3.00	3.70	4.35	5.10	5.80	6.60	7.70	8.60
Z_{mic}	17	17	18	18	19	20	21	23	24
α	0.33	0.33	0.35	0.35	0.37	0.38	0.40	0.44	0.46
AARD (%)	0.72	0.71	1.37	1.01	0.54	0.66	1.14	1.77	2.53

TABLE 2: Values of the Thermodynamic Constant K , the Diffusion Coefficient of the Monomer at Infinite Dilution, the Apparent Charge of the Micelle, Dissociation Degree, and Absolute Average Relative Deviation as a Function of Temperature for DTACl

T (K)	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
K_6	2.0	1.95	1.9	1.8	1.7	1.55	1.45	1.25	1.1
D_{mon}^0 (10^{-10} m ² s ⁻¹)	3.40	4.00	4.80	5.65	6.50	7.50	8.40	9.20	10.60
Z_{mic}	12	12	12	14	16	16	17	17	18
α	0.34	0.34	0.34	0.40	0.46	0.46	0.49	0.49	0.51
AARD (%)	0.99	1.46	2.05	1.83	1.89	1.84	2.02	1.57	1.25

TABLE 3: Values of the Thermodynamic Constant K , the Diffusion Coefficient of the Monomer at Infinite Dilution, the Apparent Charge of the Micelle, Dissociation Degree, and Absolute Average Relative Deviation as a Function of Temperature for DeTACl

T (K)	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
K_6	2.70	2.60	2.50	2.35	2.15	2.1	2.05	2.0	1.95
D_{mon}^0 (10^{-10} m ² s ⁻¹)	3.50	4.10	4.90	5.70	6.55	7.60	8.50	9.45	10.70
Z_{mic}	11	11	11	13	14	15	15	15	16
α	0.42	0.42	0.42	0.50	0.54	0.58	0.58	0.58	0.62
AARD (%)	1.63	1.83	1.86	1.81	1.50	0.98	1.27	1.68	2.33

longer the alkyl chain, the highly charged is the micelle. However, the dissociation degree α is also a pertinent parameter. It can be seen that the condensation of counterions is more important for long alkyl chains, i.e., for large micelles.

In this case, the charge of the micelles before condensation is higher and the electrostatic attraction between micelles and counterions is more important.

Clearly, electrostatic repulsion between counterions is greater when the distance between them decreases. That is why condensation on the small micelles of DeTACl is less than that on TTACl.

The results also show a variation of the effective charge of the micelle with temperature. Z_{mic} and α both increase with temperature. Condensation of counterions is seen to be more difficult to occur at higher temperatures. Actually, when thermal energy is high, interactions between species are relatively weaker. However, it is important to note that while the aggregation number of the different micellar systems is considered as constant for calculation purposes, this may not be the case, so these results have to be interpreted cautiously.

Tables 2 and 3 also present the variation of the thermodynamic constant K_6 as a function of temperature. In both cases (DTACl and DeTACl), K_6 decreases with rise in temperature. This may be explained simply by thermal agitation which tends to make association less probable.

The association constant also depends strongly on the chain length. If the values of K_6 for DTACl and DeTACl are compared at the same temperature, it can be seen that there is more association when the alkyl chain is short. In a previous study⁴⁹ on micellar systems with an eight-carbon alkyl chain, a strong premicellization effect also appeared to be present. This phenomenon was not taken into account in the theoretical description of the experimental results. As a consequence, the size of the monomers was probably underestimated in order to fit the experimental results. However it should be underlined that this phenomenon of association may not be observed for longer chains because their CMC is much lower, and it is more difficult to obtain experimental results for very diluted domains.

AARD is calculated for each micellar system and at each temperature. The values are quite low, not exceeding 2.53%. This shows a good agreement between the fit and experimental results.

Calculation of the thermodynamic association constant based on the Bjerrum theoretical formula⁵⁰ was attempted. It allows calculation of an association constant between two ions due to electrostatic interactions. Here it is applied to calculate the theoretical electrostatic association constant between the monomer and its counterion for concentrations below the CMC. The values of the calculated constants at 298.15 K are equal to zero. This means that the association phenomenon which takes place below the CMC cannot be explained just by electrostatic interactions. The hydrophobic alkyl chains must play an important role in the association mechanism. Attractive interactions between the alkyl chains may have to be taken into account. It is possible also that these hydrophobic chains in the vicinity of the ionic heads modify the electrostatic attraction with counterions. The effective dielectric constant near the heads of the monomers is likely to be lower which could increase locally these interactions (as in the case of a mixture of water with an organic solvent) as it was already seen in ref 51.

V. Conclusion

We have used electrical conductivity as a means of studying premicellization on three micellar systems. This phenomenon has been described in terms of different association reactions between surfactant molecules and counterions. Other useful parameters, like effective charge of the micelle, have also been deduced, making use of the MSA-transport theory. Experimental variations related to the premicellization process are of the same order than those given by a proper consideration of ordinary nonideal contribution (i.e., relaxation and electrophoretic corrections). In this study these two types of variations are taken on an equal footing. The variation with temperature of the degree of dissociation and the association constant has also been described. A better description of the system would involve

accounting for the variation of the charge, of the aggregation number, and consequently of the radius of the micelle with concentration. A more sophisticated model giving better descriptions of the chemical equilibria during the micellization process could be developed.

Nevertheless, our calculations allow the concentration domain below the CMC to be described correctly at different temperatures and the correct effective charge above the CMC to be deduced.

Acknowledgment. G. Roger is grateful to ANDRA for financial support through contract No. 07/0795. G. Roger, S. Durand-Vidal, O. Bernard, and P. Turq gratefully acknowledge GdR PARIS, and M. Bešter-Rogač acknowledges financial support by the Slovenian Research Agency through Grants No P1-0201 and J1-6653.

Appendix

In developing our model, we avoided giving a number of expressions that, although important for completeness, would have worked against a clear presentation, so we prefer to list them here.

1. Calculation of the Transport Corrections. Hydrodynamic Corrections. The hydrodynamic (or electrophoretic) contribution arises from hydrodynamic interactions between ions mediated by the solvent molecules. The exact evaluation (in the MSA) of the hydrodynamic contribution can be done. The result is

$$\frac{\delta \mathbf{v}_i^{\text{hyd}}}{\mathbf{v}_i^0} = -\frac{k_B T}{3\pi\eta_0 Z_i D_i^0} \left(\mathbf{V}_i + \frac{\pi}{4} \sum_j \rho_j z_j \sigma_j^2 - \frac{\pi}{6} \sum_j \rho_j \sigma_j^3 \mathbf{V}_j \right) \quad (10)$$

where η_0 is the viscosity of the pure solvent, $\rho_j = 10^3 \mathbf{N}_A n_j$, with

$$\mathbf{V}_i = \frac{\Gamma z_i}{1 + \Gamma \sigma_i} + \frac{\pi}{2\Delta} \frac{P_n \sigma_i}{1 + \Gamma \sigma_i} \quad (11)$$

The last two terms of eq 10 allow the consideration of dissymmetry in size of the occurring species and of hard-sphere interactions. Γ is given in a recursive way by

$$4\Gamma^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \sum_{i=1}^3 \rho_i \left(z_i - \frac{\pi}{2\Delta} P_n \sigma_i^2 \right) / (1 + \Gamma \sigma_i)^2 \quad (12)$$

where

$$P_n = (1/\Omega) \sum_k (\rho_k \sigma_k z_k / (1 + \Gamma \sigma_k)) \quad (13)$$

$$\Omega = 1 + (\pi/2\Delta) \sum_k (\rho_k \sigma_k^3 / (1 + \Gamma \sigma_k)) \quad (14)$$

$$\Delta = 1 - (\pi/6) \sum_k \rho_k \sigma_k^3 \quad (15)$$

Relaxation Corrections. When only two ionic species (ions 1 and 2) are present (i.e., above the CMC without any pre-micel-

lization processes), the relaxation terms are

$$\frac{\delta k_1^{\text{rel}}}{k_1} = \frac{\delta k_2^{\text{rel}}}{k_2} = \frac{\kappa_q^2}{3} G_{12}(\kappa_q) \quad (16)$$

with κ_q^2 given by

$$\kappa_q^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \frac{\rho_1 e_1^2 \omega_1 + \rho_2 e_2^2 \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \quad (17)$$

with $e_i = z_i e$

$$\omega_i = D_i^0 / k_B T$$

is the individual mobility of species i and

$$G_{ij}(x) = G_{ji}(x) = \frac{A_{ij} \sinh(x\sigma_{ij}) \exp(-x\sigma_{ij})}{x^2 + 2\Gamma x + 2\Gamma^2 \left(1 - \frac{1}{\alpha^2} \sum_k \rho_k a_k^2 \exp(-x\sigma_k) \right)} \quad (18)$$

with

$$A_{ij} = \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T \sigma_{ij} (1 + \Gamma \sigma_i) (1 + \Gamma \sigma_j)} \quad (19)$$

with

$$a_k \approx \frac{z_k}{1 + \Gamma \sigma_k} \quad (20)$$

and

$$\alpha^2 = \sum_k \rho_k a_k^2 \quad (21)$$

When three ionic species are present (i.e., above the CMC with pre-micellization processes and below the CMC), the relaxation force δk_j is given by

$$\delta \mathbf{k}_j^{\text{rel}} = \frac{C_1 E}{3n_j} \sum_{i=1}^3 \left(L_{ji} [G_{ji}(\kappa_+) (m_j - q_+) + G_{ji}(\kappa_-) (q_- - m_j)] - t_j \sum_{k=1}^3 m_k L_{kj} [G_{kj}(\kappa_+) - G_{kj}(\kappa_-)] \right) \quad (22)$$

The quantities involved in previous equations are the following:

$$L_{il} = \frac{e_l D_l^0 - e_i D_i^0}{D_i^0 + D_l^0} \rho_l e_l \rho_i e_i \quad (23)$$

$$C_1 = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T (q_- - q_+)} \quad (24)$$

with $\kappa_+^2 = \kappa^2 q_+$, $\kappa_-^2 = \kappa^2 q_-$, and

$$q_+ = \frac{\tilde{B} + \sqrt{\tilde{B}^2 - 4\tilde{C}}}{2} \quad q_- = \frac{\tilde{B} - \sqrt{\tilde{B}^2 - 4\tilde{C}}}{2} \quad (25)$$

where \tilde{B} and \tilde{C} are two positive reals

$$\tilde{B} = (1 - t_1)m_1 + (1 - t_2)m_2 + (1 - t_3)m_3 \quad (26)$$

$$\tilde{C} = t_1m_2m_3 + t_2m_1m_3 + t_3m_1m_2 \quad (27)$$

with

$$m_1 = \bar{\omega}/(\omega_2 + \omega_3) \quad (28)$$

$$m_2 = \bar{\omega}/(\omega_1 + \omega_3) \quad (29)$$

$$m_3 = \bar{\omega}/(\omega_1 + \omega_2) \quad (30)$$

and

$$\bar{\omega} = \sum_i n_i e_i^2 \omega_i / \sum_i n_i e_i^2 \quad (31)$$

is a mean mobility and

$$t_i = \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\sum_i n_i e_i^2 \omega_i}$$

is the transport number at infinite dilution.

2. Calculation of the Activity Coefficients. In the computation of the chemical equilibria, the following expressions for the activity coefficients have been used:

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^{\text{HS}} + \ln \gamma_j^{\text{MSA}} \quad (32)$$

$$\ln \gamma_j^{\text{HS}} = -\ln(1 - X_3) + \frac{X_0 \sigma_j^3 + 3X_1 \sigma_j^2 + 3X_2 \sigma_j}{1 - X_3} + \frac{6X_1 X_2 \sigma_j^3 + 9X_2^2 \sigma_j^2}{2(1 - X_3)^2} + \frac{3X_2^3 \sigma_j^3}{(1 - X_3)^3} \quad (33)$$

with $X_n = \pi/6 \sum_k \rho_k \sigma_k^n$ and

$$\ln \gamma_j^{\text{MSA}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \left(z_j V_j + \frac{\pi}{2\Delta} P_n \sigma_j X_j + \frac{\pi^2}{12\Delta^2} P_n^2 \sigma_j^3 \right) \quad (34)$$

with

$$X_j = \frac{z_j - \frac{\pi}{2\Delta} P_n \sigma_j^2}{1 + \Gamma \sigma_j} \quad (35)$$

Supporting Information Available: Densities, viscosities, and dielectric constants of pure water (Table A), molar conductivities of DeTACl in aqueous solutions (Table B), molar

conductivities of DTACl in aqueous solutions (Table C), and molar conductivities of TTACl in aqueous solutions (Table D). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (1) Durand-Vidal, S.; Jardat, M.; Dahirel, V.; Bernard, O.; Perrigaud, K.; Turq, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15542–15547.
- (2) Perger, T.-M.; Bešter-Rogač, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313*, 288.
- (3) Sarmiento, F.; del Rio, J. M.; Prieto, G.; Attwood, D.; Jones, M. N.; Mosquera, V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17628.
- (4) Evans, D. F.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain*; Wiley-VCH: New York, 1999.
- (5) Mukerjee, P. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 565.
- (6) Wennerström, H.; Lindman, B. *Phys. Rep.* **1979**, *52*, 1.
- (7) Martinez-Landeira, P.; Gonzalez-Perez, A.; Ruso, J. M.; Prieto, G.; Sarmiento, F. *Colloids Surf., A* **2004**, *236*, 121.
- (8) Mosquera, V.; del Rio, J. M.; Attwood, D.; Garcia, M.; Jones, M. N.; Prieto, G.; Suarez, M. J.; Sarmiento, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 66.
- (9) Onsager, L. *Phys. Z.* **1927**, *28*, 277.
- (10) Turro, N. J.; Yekta, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5951.
- (11) Malliaris, A. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1987**, *73*, 161.
- (12) Zana, R. *The Colloidal Domain*; Marcel Dekker: New York, 1986.
- (13) Carnero Ruiz, C.; Diaz-Lopez, L.; Aguiar, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *305*, 293.
- (14) Behera, K.; Pandey, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 6462.
- (15) Amundson, L. L.; Li, R.; Bohne, C. *Langmuir* **2008**, *24*, 8491–8500.
- (16) Maiti, K.; Chakraborty, I.; Bhattacharya, S.; Panda, A.; Moulik, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 14175.
- (17) Rodriguez, A.; del Mar Graciani, M.; Angulo, M.; Moya, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 11496.
- (18) Lopez, F.; Cuomo, F.; Ceglie, A.; Ambrosone, L.; Palazzo, G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7338.
- (19) Sulak, K.; Wolszczak, M.; Chittofrati, A.; Szajdzinska-Pietek, E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 799.
- (20) Behera, K.; Pandey, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13307.
- (21) Ghosh, S. K.; Khatua, P. K.; Bhattacharya, S. C. *Int. J. Mol. Sci.* **2003**, *4*, 562.
- (22) Gonzales-Perez, A.; Del Castillo, J. L.; Czapkiewicz, J.; Rodriguez, J. R. *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 503.
- (23) Gonzales-Perez, A.; Czapkiewicz, J.; Del Castillo, J. L.; Rodriguez, J. R. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 1359.
- (24) Carpena, P.; Aguiar, J.; Bernaola-Galván, P.; Carnero Ruiz, C. *Langmuir* **2002**, *18*, 6054.
- (25) Mukerjee, P.; Mysels, K. J. *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*; National Bureau of Standards: Washington, DC, 1971; Vol. 36.
- (26) Alargova, R. G.; Kochijashky, I. I.; Zana, R. *Langmuir* **1998**, *14*, 1575.
- (27) Griffiths, P.; Paul, A.; Heenan, R.; Penfold, J.; Ranganathan, R.; Bales, B. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3810.
- (28) Baar, C.; Buchner, R.; Kunz, W. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2914.
- (29) Bales, B.; Zana, R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1926.
- (30) Barthel, J.; Watcher, R.; Gores, H. J. *Modern Aspects of Electrochemistry*; Plenum Press: New York, 1979; Vol. 13.
- (31) Barthel, J.; Feurlein, F.; Neueder, R.; Wachter, R. *J. Solution Chem.* **1980**, *9*, 209.
- (32) Bešter-Rogač, M.; Habe, D. *Acta. Chim. Slov.* **2006**, *53*, 391.
- (33) Kratky, O.; Leopold, H.; Stabinger, H. *Z. Angew. Phys.* **1969**, *27*, 273.
- (34) Onsager, L. *J. Phys. Chem.* **1932**, *36*, 2689.
- (35) Blum, L.; Høye, J. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1311.
- (36) Bernard, O.; Kunz, W.; Turq, P.; Blum, L. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3833.
- (37) Durand-Vidal, S.; Simonin, J. P.; Turq, P.; Bernard, O. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6733.
- (38) Jardat, M.; Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Kneller, G. R. *J. Mol. Liq.* **2000**, *85*, 45.
- (39) Jardat, M.; Durand-Vidal, S.; Da Mota, N.; Turq, P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6268.
- (40) Dufreche, J.-F.; Bernard, O.; Durand-Vidal, S.; Turq, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9873.
- (41) Van Stam, J.; Depaemelaere, S.; De Schryver, F. *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 93.
- (42) Buchner, R.; Baar, C.; Fernandez, P.; Schrödel, S.; Kunz, W. *J. Mol. Liq.* **2005**, *118*, 179.
- (43) Vilarino, T.; Sastre de Vicente, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16378.
- (44) Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *Z. Phys. Chem.* **1977**, *106*, NF106.

(45) Kamenka, N.; Burgaud, I.; Treiner, C.; Zana, R. *Langmuir* **1994**, *10*, 3455.

(46) Bakshi, M. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 4323.

(47) Mehta, S. K.; Basin, K. K.; Chauhan, S.; Dham, S. *Colloids Surf., A* **2005**, *255*, 153.

(48) Gaillon, L.; Hamidi, M.; Lelievre, J.; R., G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *94*, 707.

(49) Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Bernard, O.; Treiner, C. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1713.

(50) Bjerrum, N. *Kgl. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-fys. Medd.* **1926**, *7*, 9.

(51) Biswas, R.; Rohman, N.; Pradhan, T.; Buchner, R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9379.

JP804971C

Annexe C

Publication : Caractérisation de substances humiques et d'un acide polyacrylique : une étude par conductimétrie haute précision

Publication :

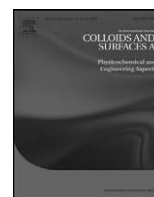
Characterization of humic substances and polyacrylic acid : A high precision conductimetry study ,

Colloid Surf. A **2010** 356, 51-57



Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

Characterization of humic substances and polyacrylic acid: A high precision conductimetry study

Gaëlle M. Roger^{b,c,*}, Serge Durand-Vidal^a, Olivier Bernard^b, Guillaume Mériguet^a, Scott Altmann^c, Pierre Turq^a

^a UPMC Univ Paris 06, UMR 7195, PECSA, F-75005 Paris, France

^b CNRS, UMR 7195, PECSA, F-75005 Paris, France

^c ANDRA, Parc de la Croix Blanche, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 September 2009

Received in revised form

14 December 2009

Accepted 20 December 2009

Available online 4 January 2010

Keywords:

Humic substances

Polyacrylic acid

Fulvic

NOM

Conductivity

Mean spherical approximation

Transport theory

Atomic force microscopy

Dynamic light scattering

Charge

Size

Supramolecular

ABSTRACT

The size and the charge of humic substances are key parameters to access their transport properties and their potential ability of complexation in the soil. The purpose of this paper is to show that high precision conductimetry coupled to a suitable transport theory give access, at various pH, to the size and charge of reference humic and fulvic acids, reference natural organic matter (NOM) and polyacrylic acids. The obtained results are compared and confirmed by two independent techniques: atomic force microscopy and dynamic light scattering.

Whatever their geological origins, the studied humic acids (HA) seem to have the same charge and also the same diameter of approximately 2 nm. The pH has an effect on the effective charge of these environmental colloids but not on their size. Polyacrylic acid (5100 g/mol) can be considered as a good analogue of these humic acids concerning size and charge in solution. In comparison to these colloids, reference fulvic acid and NOM are smaller with a diameter around 1–1.5 nm and also have a lower effective charge.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The presence and dissemination of numerous pollutants in the soils is a problem of great importance. The pollutants can be from numerous origins: organic or inorganic, such as metals or radionuclides. The management of all French nuclear waste is supervised by the "Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs" (ANDRA). This agency is currently directing a research program aiming at providing the necessary data for assessing the feasibility of a deep reversible geological storage for high-level and long lived (HLL) nuclear waste at a depth of 500 m in the Eastern section of the Paris basin. In order to determine the safety of such a disposal, a comprehensive study of ionic mobility in the clay host rock formation (Callovo-Oxfordian: COx) is necessary [1]. It has been proved

that the exposure of the host rock to concrete generates fulvic and humic acids [2].

NOM is known to play an important role in the mobility of cations (metal ions, radionuclides) in the soil [3–8]. One of the issues of ANDRA is to understand the effect of NOM in the case of an accidental release of fission products and/or actinides in the clay formation around the storage. Since the general strategy to ensure the confinement of these wastes is based on a multibarrier concept, this phenomenon is highly unlikely but it must nevertheless be taken into account.

This problem is quite complex and includes several factors such as chemical and physical properties of NOM, ionic strength and pH of the environment, and nature of the pollutants. NOM and more generally humic substances are rather heterogeneous materials. Their structure is very complex and, to simplify the problem, they can be considered as (i) rigid spheres [9], (ii) permeable spheres [9] (with the Donnan model), (iii) globular particles [10] or (iv) polyelectrolyte chains [11,12]. Two parameters are fundamental to understand the behavior and the physico-chemical properties of

* Corresponding author at: UPMC Univ Paris 06, UMR 7195, PECSA, F-75005 Paris, France.

E-mail addresses: gaelle.roger@upmc.fr, gaellem.roger@gmail.com (G.M. Roger).

these environmental colloids: the size and the charge Z . Indeed, the size of the humic substances strongly influences their mobility and their negative charge facilitates the complexation of positive pollutants. The complexation between NOM and pollutants may also modify the interactions between NOM and clays [13,14] and thus the mobility of NOM in the soil. In order to optimize an experimental protocol before studying NOM itself, we analyzed two reference humic acids (HA) (Aldrich (AHA) and Suwannee River (SRHA) from the International Humic Substances Society (IHSS)), which are more easily accessible and better known than the NOM of COx. Suwannee River fulvic acids (SRFA) and Suwannee River natural organic matter (SRNOM) have been investigated for comparison. The polyacrylic acid (PAA), which is considered as a good analogue of humic acids, has also been studied.

The charge of humic acids is mainly due to the deprotonation of carboxylic and phenolic groups depending on the pH of the solution [15]. It should be noticed that the charge of the PAA is only due to the presence of carboxylic groups. The most used method to determine the charge of such molecules is acid/base titrations [16,17]. They allow one to obtain the number of carboxylic and phenolic sites for a given quantity of humic substances. However, this method can present some defects such as hysteresis and one cannot ascertain that all carboxylic or phenolic sites are actually accessible and able to react with acid or base [18].

The size of humic acids has been determined by various techniques such as size exclusion chromatography (SEC) [19,20], transmission electron microscopy (TEM) [21,22], atomic force microscopy (AFM) [23], environmental scanning electron microscopy [23], dynamic light scattering (DLS) [24] and also flow field-flow-fractionation (FFFF) [25]. However, results found in the literature are not always consistent with each other and it is thus difficult to have a clear idea of the sizes of humic acid molecules.

For the first time, charge and size of humic and fulvic acids, NOM and PAA are determined at different pH by an original method: the treatment of high precision electrical conductimetry results thanks to an appropriated transport theory. Nanocolloids are considered as impermeable spheres in the current transport theory: we assume that humic acids are hard spheres and that all charges of the functional groups are located on the surface. This method has already been used several times to determine electrokinetic properties of colloids in aqueous solution [26–28]. We employed a transport theory to derive, from conductivity results, the hydrodynamic radius R_h and the effective charge Z_{eff} of the nanocolloids (HA or PAA) in solution. The transported charge is not the bare charge but the effective charge, Z_{eff} , which is equal to the bare charge minus the charge of the counter-ions that are bound to the nanocolloid and that move with it in the solution. This approach is consistent with the electrical double-layer model that is explained elsewhere [29]. The effective charges presented in this article are compared to the charges obtained by acid–base titrations reported in the literature.

We also performed dynamic light scattering (DLS) and AFM experiments and the results are compared with conductimetry. All experiments are performed at basic pH to be consistent with environmental conditions: in the host rock's bulk, the pH is equal to 7.2 but it is around 13 next to galleries in concrete.

The correlation of the different experimental results allows us to overcome the intrinsic limits of each method. These experiments highlight the supramolecular nature of humic acids, which are composed of small “basic units” with a diameter around 2 nm. Moreover, the charge of the HA and PAA is found to increase with the pH, which is expected. SRFA and SRNOM appear to be smaller (at best a diameter of 1.5 nm).

The paper is organized as follows. The experimental procedure is described in Section 2 and the principles of each experimental technique are briefly reviewed. In Section 3, all obtained results are presented and discussed.

2. Experimental

2.1. Materials

Humic acids were purchased from Aldrich and IHSS for SRHA, as well as for SRFA and SRNOM. Aldrich HA was received as humate sodium salt. It was purified before any experiment and the process is analogue to the one of [30]. The salt was diluted in an aqueous solution containing 0.1 mol L^{-1} NaOH and 0.01 mol L^{-1} NaF in order to remove remaining silicates. The mixture was stirred overnight. The solution was then acidified with concentrated hydrochloric acid, until the concentration of HCl in the solution reached 0.1 mol L^{-1} . At this pH, humic acids instantaneously precipitated. Solid HA were rinsed several times with HCl 0.1 mol L^{-1} and centrifugated until the presence of Na^+ in the supernatant became undetectable (typically below $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ when using an ion specific electrode (ISE)). The whole process was repeated three times. Humic acids were then freeze-dried and stored for further use. PAA was purchased as polyacrylate sodium salt from Aldrich with two different molecular weights (5100 g/mol and 2100 g/mol).

SRHA, SRFA and SRNOM and PAA were used as received.

2.2. Methods

As said previously, HA, FA, NOM and PAA were studied with three complementary methods. For each method we worked in an adequate concentration range which allows us to distinguish individual sizes but also to avoid too many aggregates.

2.2.1. Electrical conductivity measurements

The conductivity experiments were performed using a Wayne-Kerr bridge, 6425 A and at a constant temperature of $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. The conductivity cell is home made and has bright platinum electrodes. The cell was calibrated using standard KCl solutions. The cell constant was found to be equal to $0.1779 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$. In practice, the initial solution contained a relatively high concentration of HA or PAA: around 10 g L^{-1} . The pH of the solution was adjusted by adding small amounts of concentrated NaOH. Solutions equilibrated during at least 12 h. The solution was then progressively diluted with an aqueous solution of NaOH at the same pH until a concentration of around 10^{-1} g L^{-1} . Conductivity measurements cannot be performed with a concentration in nanocolloids below 0.05 g L^{-1} because the conductivity of NaOH would become too important in comparison to the conductivity of nanocolloids. All the solutions and dilutions were made up by weight. The densities of the solutions were measured with a densimeter Anton Paar-DMA 38 to convert molalities into molarities.

The resistances of the solutions were measured at various frequencies (10 kHz, 5 kHz, 2 kHz and 1 kHz) and were extrapolated by linear regression of the resistance versus inverse frequency plots, as usual [31].

The theoretical description of electrical conductivity used here is based on Onsager's continuity equations [32,33]. It treats the solution in the framework of a primitive model that assumes the solvent to be a continuous medium, and ions and colloids to be charged hard spheres; in other words there is a closest distance of approach between two species. The ionic distribution at equilibrium is calculated within the mean spherical approximation (MSA) [34] and a linear perturbation technique is used to describe the dynamic properties [35]. The calculation of the electrical conductivity is based on the assumption that the main forces which determine the deviations from ideal behaviour (i.e. without any interaction between ions) are the relaxation and electrophoretic forces [32,33]. The first one appears when the ionic equilibrium distribution is perturbed by some external force (typically electric field between the two electrodes of the conductivity cell). In that case, electrostatic forces

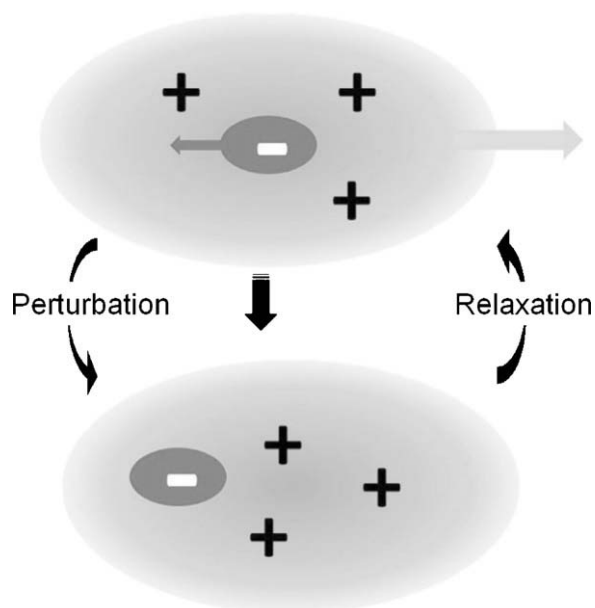


Fig. 1. Illustration of the electrostatic relaxation force. The negatively charged nanocolloid is in dark green and the diffuse double layer is in light blue. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

arise which tend to restore the equilibrium distribution of ions. This effect is called the relaxation effect and is illustrated in Fig. 1. Moreover, when external forces are applied to the solution, the distinct ions have distinct drift velocities. The solvent couples the dynamics of the different species (electrophoretic effect): this phenomenon is illustrated in Fig. 2. Explicit formulae of those terms are given elsewhere [26,35,36].

The resulting theory is thus called the MSA-transport theory and the conductivity of the solution is given in S m^{-1} by the following formula [26]:

$$\kappa = \frac{e^2}{k_B T} \sum_{i=1}^N n_i D_i^0 Z_i^2 \left(1 + \frac{\delta k_i^{\text{rel}}}{k_i} \right) \left(1 + \frac{\delta v_i^{\text{hyd}}}{v_i^0} \right) \quad (1)$$

where e is the elementary charge, k_B the Boltzmann constant, T the absolute temperature, N the number of species in the solution, Z_i

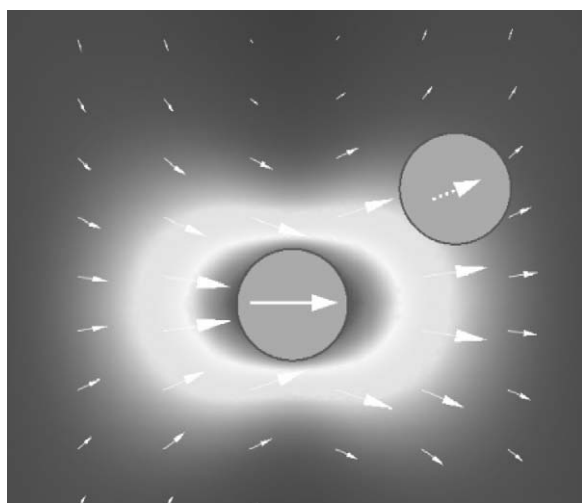


Fig. 2. Illustration of the hydrodynamic forces. This represents the solvent's velocity field around the central nanocolloid (grey). The motion of the solvent has an influence on the second nanocolloid (also in grey).

the valency of the species i , n_i its concentration (in m^{-3}) and D_i^0 its diffusion coefficient at infinite dilution. $\delta k_i^{\text{rel}}/k_i$ is the relaxation correction that accounts for electrostatic friction and $\delta v_i^{\text{hyd}}/v_i$ is the hydrodynamic or electrophoretic correction.

The molecular weight of HA particles was estimated thanks to density measurements. The relative density of humic acids in solution was found to be $d_{\text{HA}} = 1.45$. The mass density of a particle of HA in solution can be written:

$$\rho_{\text{HA}} = \frac{w_{\text{particle of HA}}}{V_{\text{particle of HA}}}$$

with $w_{\text{particle of HA}}$ and $V_{\text{particle of HA}}$ respectively the mass and the volume of one particle of HA. Assuming that HA have a spherical shape, the molecular weight M_{HA} of a particle of HA becomes [15]

$$M_{\text{HA}} = \rho_{\text{HA}} \cdot N_A \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{\text{HA}}^3$$

where N_A is the Avogadro constant and R_{HA} the radius of a HA particle. The same method was used to obtain the average molecular weight of SRFA and SRNOM knowing that their respective densities in solution are $d_{\text{FA}} = 2.5$ and $d_{\text{NOM}} = 1.9$.

In a practical point of view, the valencies of the small ions (Na^+ or OH^-) and their diffusion coefficients are taken from the literature [37]. The size and charge of each species are assumed to remain constant with the concentration. The effective charge of the colloid (HA, FA, NOM or PAA) Z_{eff} intervenes in Eq. (1). This charge is adjusted in order to reproduce the most diluted points of the experimental conductivity. At these low concentrations, we can consider that hard sphere correction terms due to the finite size of nanocolloids are negligible. Once the effective charge is fitted, the radius is adjusted to reproduce the other experimental points at higher concentrations. The radius of the colloid is related to its diffusion coefficient at infinite dilution through the Stokes–Einstein equation:

$$D_{\text{coll}}^0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{\text{coll}}}$$

Results obtained thanks to this transport theory are presented and discussed in the following.

2.2.2. Dynamic light scattering

DLS was performed at 25°C on a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., UK). The sample was illuminated by 4 mW He–Ne laser beam ($\lambda = 633 \text{ nm}$) and the scattered intensity detected at 173° . This technique allows us to measure the hydrodynamic radius of colloids but is very sensitive to aggregates and dust, thus samples have to be filtered before measurements. PAA (5100 g/mol) and SRFA solutions from 5 to 15% (w/w) with a pH between 7 and 8 were filtered through a 20 nm filter (Whatman).

This method could not be used for humic acids because they remain adsorbed in the filter. Thus, we used ultrafiltration in a preparative way in order to remove most of dust and aggregates from AHA solution. Details of the experimental procedure are given in Supporting Information. The concentration of the colloids after filtration ranges between 0.25 g L^{-1} and several g L^{-1} . Below these concentrations, the scattered intensity is too low to be measured. On the other hand, if the sample is too concentrated the intensity is mainly due to the aggregates (scattered intensity is proportional to the radius of the particles to the power 6).

2.2.3. AFM

Humic and fulvic acids were diluted in deionized water at a concentration of 1 mg L^{-1} and the pH of the solution was adjusted using concentrated NaOH. Samples of $5 \mu\text{l}$ of the solution were deposited on a freshly cleaved mica surface (1 cm^2) and allowed to evaporate in a closed Petri dish under ambient conditions.

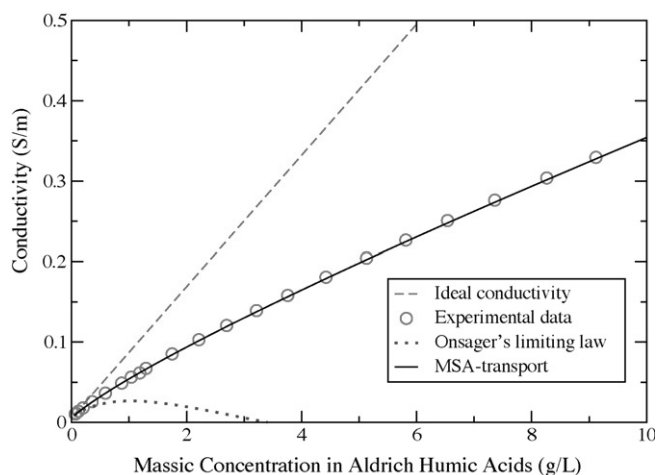


Fig. 3. Electrical conductivity of AHA solutions at pH 10 and 298.15 K as a function of the mass concentration: experimental data (circles), MSA-transport calculations (solid line); ideal conductivity (dashed line) and Onsager's limiting law (dotted line). AARD = 1.73%.

Images were recorded in tapping mode using a Nanoscope III multimode scanning probe microscope (Digital Instrument). A detailed description of the technique is given elsewhere [27]. For AFM, the concentrations of the solutions are very low compared to conductivity and DLS but as we evaporate the solvent before measurement, this is necessary to avoid aggregates. For concentrations above 10 g L^{-1} , we are not able to see the surface of the mica anymore. Thus, a precise measure of the height of the particles would not be possible.

3. Results and discussion

3.1. Conductimetry

3.1.1. Humic acids

Purified humic acids were studied by conductimetry without any added salt at different pHs: 8, 10 and 12.

An example of conductivity curve obtained at pH 10 is presented in Fig. 3. In order to evaluate objectively the difference between experimental results and theoretical conductivity, we calculate the AARD (absolute average relative deviation):

$$\text{AARD}(\%) = \frac{100}{N} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{|\chi_{\text{exp}}(j) - \chi_{\text{calculated}}(j)|}{\chi_{\text{exp}}(j)}$$

where j represents experimental points and N the number of experimental points. For this system AARD = 1.73%, which indicates a good agreement.

The continuous curve represents the best fit by the MSA-transport theory. As said previously, we adjust the effective charge of the colloid to reproduce the first part of the curve (diluted experimental points) and the radius is deduced from the most concentrated points. For comparison, we also plot the ideal conductivity in dashed green with the same parameters as for the MSA theory. When calculating ideal conductivity, no interactions between species are considered, which leads to a wrong description in the case of concentrated solutions of charged nanocolloids. Onsager's limiting law is also plotted (dotted violet) and we can easily see that the Onsager correction to ideal conductivity rapidly diverges and leads to a negative conductivity, which has no physical meaning.

The same study was repeated for pH 8 and pH 12 and figures representing their conductivity can be found in Supporting

Table 1

Values of diameters and effective charges of purified AHA. ^aRef. [40], ^bRef. [41] and references inside.

pH	8	10	12
Diameter (nm) ($\pm 0.1 \text{ nm}$)	2.2	2.2	2.2
$Z_{\text{eff}} \pm 1e$	-15e	-19e	-22e
$Z_{\text{eff}} \pm 0.2 \text{ (mmol/g)}$	-3.3	-3.9	-4.3
Charge (literature) (mmol/g)	-3.7 ^a	-4.5 ^a	-5.34 ^b

Information. The diameters and the effective charge of the AHA (expressed as valency and in mmol/g of HA) are summarized in Table 1. Knowing the radius of HA, the molecular weight was approximated to 4900 g/mol according to the expression of M_{HA} presented in Section 2.2.1. This value is close to ones found in the literature [38,39].

If we compare our effective charges with the ones found in the literature, we see that they are in good agreement. Our values are systematically lower because we measure the effective charge and the condensation of the counter-ions is then taken into account. Charges found in the literature were obtained thanks to acido-basic titrations.

SRHA has been studied at pH 8.5. We obtain similar results to those obtained for Aldrich humic acid (figure can be found in Supporting Information). The diameter is about 2.2 nm and the apparent charge $-14e$, which corresponds to -2.9 mmol/g . Ritchie and Perdue [18] found by titration a charge of around -5 mmol/g at this pH, which is a bit higher but still consistent with our result.

Even if these two humic acids have different geological origins, they have roughly the same size and charge in solution.

3.1.2. Polyacrylic acid

We studied two polyacrylic acid having different molecular weights: 5100 g/mol and 2100 g/mol. PAA 5100 has 54 monomer units, i.e. 54 $-\text{COOH}$ groups that can be charged in solution, whereas PAA 2100 has 22. The PAA is a linear polymer, but is regarded as a sphere in solution for conductivity calculations. The conductivity of PAA 5100 at pH 10 is presented in Fig. 4. For this experiment, the AARD is equal to 1.18%, which is also very good. Figures for pH 8 and 12 are presented in Supporting Information. In the same manner as for humic acid, we measured the conductivity of PAA dissolved in water at different pH and no added salt. The various results are summarized in Table 2 for PAA 5100.

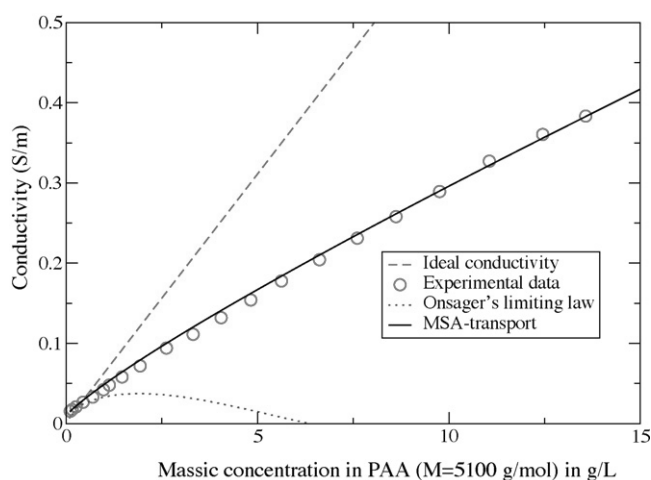


Fig. 4. Electrical conductivity of PAA 5100 solutions at pH 10 and 298.15 K as a function of the mass concentration: experimental data (circles), MSA-transport calculations (solid line); ideal conductivity (dashed line) and Onsager's limiting law (dotted line). AARD = 1.18%.

Table 2

Values of diameters and effective charges of PAA 5100.

pH	8	10	12
Diameter (nm) (± 0.1 nm)	2.15	2.15	2.20
$Z_{\text{eff}} \pm 1e$	$-15e$	$-16e$	$-21e$
$Z_{\text{eff}} \pm 0.2$ (mmol/g)	-2.9	-3.1	-4.1

These results confirm that PAA 5100 can be considered as a good analogue of humic acids [42,43], at least for size and effective charge in solution and we found that the size of PAA does not change with pH.

The conductivity of PAA 2100 was measured at pH 8 and 10, and effective charges were respectively $-6.3e$ and $-7.0e$ for a diameter of 1.4 nm. These results are consistent with the ones obtained with PAA 5100 (size approximately 1.5 times lower and about 30% of $-\text{COOH}$ groups are deprotonated as well at those pH). This also shows that the conductivity associated with a study by the MSA-transport theory is a suitable tool for the study of nanometric polyelectrolytes in solution. Conductivity is more sensitive to small particles as large (signal proportional to $1/R$). The smaller species being more mobile, this technique is well suited to our problem.

3.1.3. Fulvic acids

Suwannee River fulvic acid was also studied at three different pHs (9, 10 and 12) and the radius and the effective charge of these colloids were deduced as previously and are summarized in Table 3. Knowing the radius of SRFA, its molecular weight was estimated at 2900 g/mol which is a bit higher than the values found in literature [25,39,44,45], but this may be due to an aggregation or polydispersity effect.

As HA or PAA, the effective charge of SRFA varies sensibly between pH 9 and 12. However, when comparing the effective charge in mmol of charges per gram of product, we see that SRFA is globally more charged than HA or PAA at a given pH.

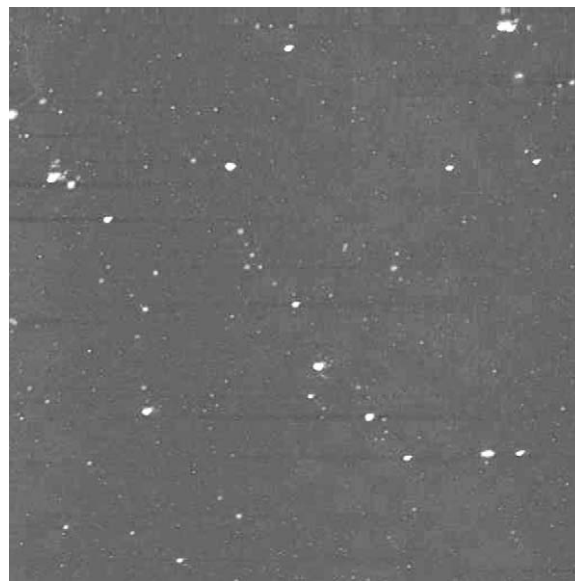
3.1.4. Natural organic matter

The conductivity of SRNOM was measured at pH 8.8. As far as NOM is made up of several constituents (humic and fulvic acids and soluble organic compounds), we can only determine an average diameter which is equal to 1.8 nm and an average effective charge of $-12e$. These results are very close to the ones of SRFA, this would imply that they are one of the major constituents of the studied NOM.

Results obtained by conductimetry are globally in good agreement with literature. Of course, diameters that we find with this theory are mean diameters and do not reflect the polydispersity of nanocolloids and their complex geometry. However it should be noted that conductimetry is sensitive in the presence of aggregates. We performed an experiment on SRHA at pH 2.6. Humic acids are known to aggregate at this pH: humic acids are less charged, thus electrostatic repulsion is not anymore sufficient to prevent aggregation. We found an effective charge of -3 and a mean diameter of approximately 9.2 nm, which is much higher than for basic pH (2.2 nm).

Table 3Values of diameters and effective charges of SRFA. ^aRef. [18], ^cRef. [46].

pH	9	10	12
Diameter (nm) (± 0.1 nm)	1.5	1.6	1.5
$Z_{\text{eff}} \pm 1e$	$-11e$	$-12e$	$-15e$
$Z_{\text{eff}} \pm 0.2$ (mmol/g)	-4.2	-4.6	-5.2
Charge (literature) (mmol/g)	-6.2^a	-6.7^a	-7.41^c

**Fig. 5.** AFM image of purified Aldrich humic acids at pH 8 adsorbed on mica. Scale: $5 \times 5 \mu\text{m}$.

3.2. Dynamic light scattering

3.2.1. Humic acids

The diameter of ultrafiltrated AHA was measured successively several times for each sample and we did not observe any phenomenon of aggregation with time. The found average diameter is 5.7 ± 2.0 nm. These results are higher than the ones obtained by conductimetry but this should be due to a polydispersity effect. The dialysis of the AHA did not allow us to remove all aggregates, thus the measured diameter is surely overestimated.

Measured samples have a pH between 8 and 12 and pH does not seem to have an effect on the measured size.

It should be noticed that even after ultrafiltration of the AHA through a membrane with a cutoff of 6000–8000 Da, numerous particles with a diameter greater than 300 nm are still systematically found in the samples. All dust particles should have been removed by filtration, so these particles must come from the aggregation of “basic” AHA. This observation confirms the supramolecular nature of humic substances [47].

3.2.2. Polyacrylic acid

Samples of PAA with a molecular weight of 5100 g/mol were also studied. As for humic acids, each sample is analyzed several times and we found an average hydrodynamic diameter of 2.02 ± 0.35 nm. These sizes are in very good agreement with the ones found by conductimetry and close to the ones of AHA. Diameter of PAA 2100 was not measured because particles are too small and this was below the apparatus limit. In 2006, Baigorri et al. [48] found an hydrodynamic diameter of 0.8 nm for PAA (1200 g/mol) by DLS and our conductimetry results are consistent with this measure.

3.2.3. Fulvic acids

Suwannee River fulvic acids were also analyzed and we found an average diameter of 0.95 ± 0.25 nm. This size is lower than the one measured by conductimetry but SRFA seem to be very polydisperse (high standard deviation).

3.3. Atomic force microscopy

Three solutions containing purified Aldrich humic acid at 1 mg L^{-1} were prepared at different pHs: 8, 10 and 12. At this con-

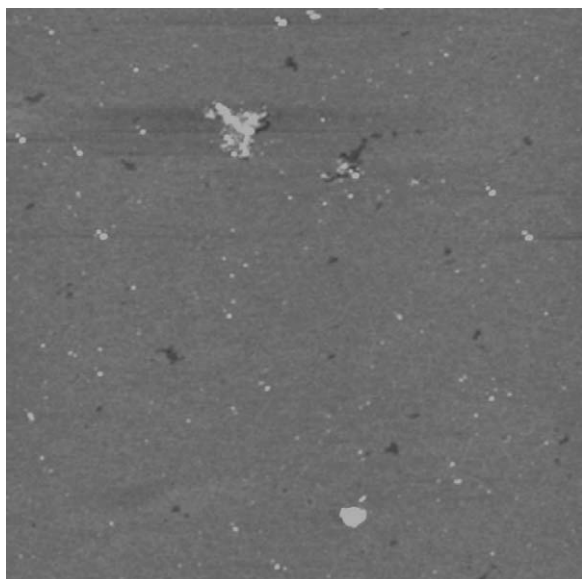


Fig. 6. AFM image of purified Aldrich humic acids at pH 10 adsorbed on mica. Scale: $5 \times 5 \mu\text{m}$.

centration, it is possible to distinguish individual molecules, which are relatively monodisperse, and some aggregates. Figs. 5–7 respectively represent the topography of the surface after adsorption by drying of AHA at pH 8, 10 and 12. We see that these three pictures are very similar and this indicates that pH does not have any measurable effect on the size of humic acids.

Since AHA are pretty well isolated, we can measure the height of each particle on AFM pictures. The counting is repeated for several pictures (typically 10) of a same sample. Histograms in Fig. 8 present the frequency of measured sizes at each pH.

It is not unexpected to observe in AFM smaller sizes than those measured by conductivity or DLS. This is due to the drying process, HA dry out and tend to flatten on the mica. For each pH, the maximum of the size distribution lies between 0.9 nm and 1.1 nm, which is consistent with previous results of the literature [49–51]. This also confirms that the pH has no influence on the size of dried “basic units” of humic acids.

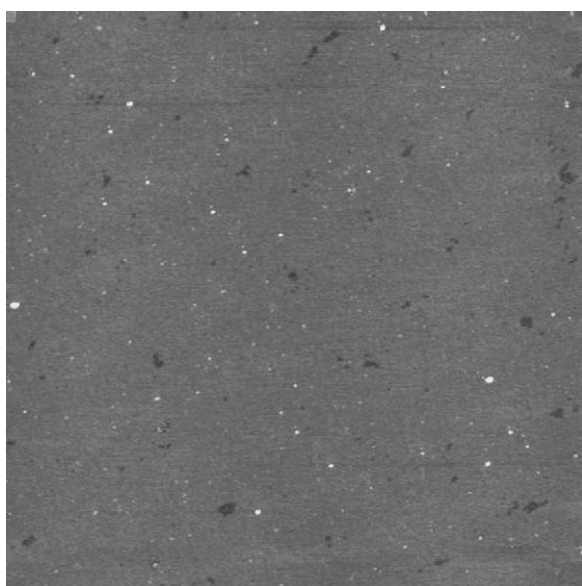


Fig. 7. AFM image of purified Aldrich humic acids at pH 12 adsorbed on mica. Scale: $5 \times 5 \mu\text{m}$.

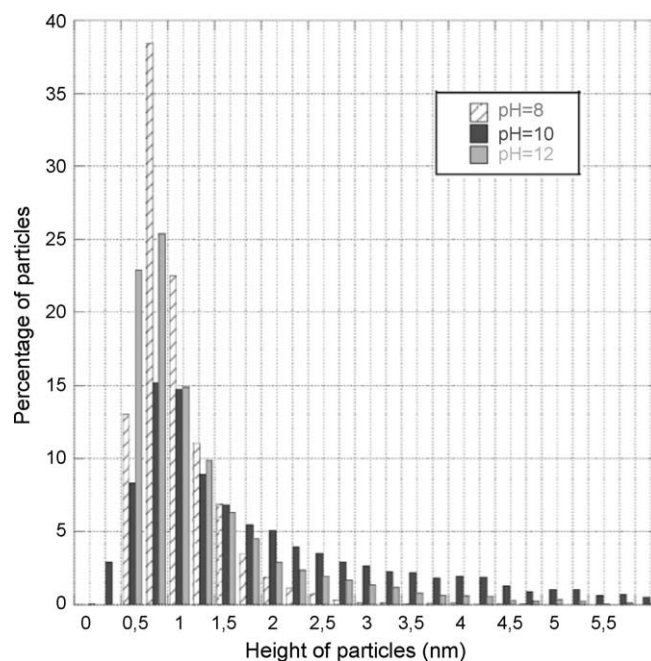


Fig. 8. Histogram of the sizes of purified Aldrich humic acids at different pHs.

The height of SRFA particles was also measured by AFM at pH 9 and the maximum of the size distribution is 0.6 nm. The histogram of distribution of size of SRFA measured by AFM is presented in Supporting Information. Similar experiments have been performed for SRHA and the obtained results were in excellent agreement with the ones found for purified AHA. These are not presented here for a sake of conciseness.

For the PAA molecules and NOM, we were not able to successfully isolate particles on mica because of aggregation due to the drying process.

4. Conclusion

In summary, we have so far obtained a set of consistent results with three different experimental techniques. High precision conductimetry is found to be a very useful tool for the study of humic substances and polyelectrolytes.

The findings of this article confirm that humic and fulvic acids consist of small units with a size of a few nanometers. These entities can aggregate in solution and form supramolecular species. Because of their small size, these humic and fulvic acids are relatively mobile and are therefore good candidates for the complexation and transport of multivalent cations. It appears that pH does not have any effect on the size of “basic” HA and FA particles. We have also confirmed that PAA (5100 g/mol) can be considered as a good analogue of HA at least for the size and the effective charge. We were also able to deduce an average size of SRNOM which is constituted of several species. This combination of experimental and theoretical techniques is efficient to deduce the size and the charge and will be applied in a near future to the NOM of CO_x.

In the future, the effect of ionic strength and the interactions of HA and PAA with multivalent cations should be studied with conductimetry.

Acknowledgements

G.M. Roger is grateful to ANDRA for financial support through contract No. 07/0795. G.M. Roger, S. Durand-Vidal, O. Bernard and P. Turq gratefully acknowledge GdR PARIS.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.colsurfa.2009.12.029.

References

- [1] B. Rotenberg, V. Marry, J.-F. Dufreche, N. Malikova, E. Giffaut, P. Turq, Modelling water and ion diffusion in clays: a multiscale approach, *C.R. Chimie* 10 (2007) 1108.
- [2] F. Claret, T. Schafer, A. Bauer, G. Buckau, Generation of humic and fulvic acid from callovo-oxfordian clay under high alkaline conditions, *Sci. Tot. Environ.* 317 (2003) 189.
- [3] A.B. Kersting, D.W. Eford, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith, J.L. Thompson, Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site, *Nature* 397 (1999) 56.
- [4] L. Weng, E.J.M. Temminghoff, S. Lofts, E. Tipping, W.H. Van Riemsdijk, Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4804.
- [5] S.J. King, P. Warwick, A. Hall, N.D. Bryan, The dissociation kinetics of dissolved metal–humate complexes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 2080.
- [6] L. Marang, P. Reiller, M. Pepe, M.F. Benedetti, Donnan membrane approach: from equilibrium to dynamic speciation, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5496.
- [7] A. Courdouan, I. Christl, T. Rabung, P. Wersin, R. Kretzschmar, Proton and trivalent metal cation binding by dissolved organic matter in the opalinus clay and the callovo-oxfordian formation, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5985.
- [8] A. van Zomeren, A. Costa, J.P. Pinheiro, R.N.J. Comans, Proton binding properties of humic substances originating from natural and contaminated materials, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1393.
- [9] M. Avena, L. Koopal, W. van Riemsdijk, Proton binding to humic acids: electrostatic and intrinsic interactions, *J. Colloid Interface Sci.* 217 (1999) 37.
- [10] S.A. Visser, A physico-chemical study of the properties of humic acids and their changes during humification, *J. Soil Sci.* 15 (1964) 202.
- [11] P.N. Mukherjee, A. Lahiri, Polyelectrolytic behaviors of humic acids, *Fuel* 37 (1958) 220.
- [12] M. Ghosh, K. Schnitzer, Macromolecular structures of humic substances, *Soil Sci.* 129 (1980) 266.
- [13] X. Feng, A. Simpson, M. Simpson, Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces, *Org. Geochem.* 36 (2005) 1553.
- [14] P. Reiller, B. Amekraz, C. Moulin, Sorption of aldrich humic acid onto hematite: Insights into fractionation phenomena by electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2235.
- [15] E. Tipping, Cation Binding by Humic Substances, vol. 12, Cambridge University Press, 2002.
- [16] J.D. Ritchie, E.M. Perdue, Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 85.
- [17] J.P. Gustafsson, D. Berggren-Kleja, Modeling salt-dependent proton binding by organic soils with the NICA-Donnan and Stockholm humic models, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 5372.
- [18] J.D. Ritchie, E.M. Perdue, Analytical constraints on acidic functional groups in humic substances, *Org. Geochem.* 39 (2008) 783.
- [19] R. Baigorri, M. Fuentes, G. Gonzalez-Gaitano, J. Garcia-Mina, Analysis of molecular aggregation in humic substances in solution, *Colloid Surf. A* 302 (2007) 301.
- [20] S.E. Cabaniss, Q. Zhou, P.A. Maurice, Y.-P. Chin, G.R. Aiken, A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1103.
- [21] M. Baalousha, M. Motelica-Heino, P. Le Coustumer, Conformation and size of humic substances: effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time, *Colloid Surf. A* 272 (2006) 48.
- [22] K.J. Wilkinson, E. Balnois, G.G. Leppard, J. Buffle, Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron and atomic force microscopy, *Colloid Surf. A* 155 (1999) 287.
- [23] P.S. Redwood, J.R. Lead, R.M. Harrison, I.P. Jones, S. Stoll, Characterization of humic substances by environmental scanning electron microscopy, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1962.
- [24] R. Baigorri, M. Fuentes, G. Gonzalez-Gaitano, J. Garcia-Mina, Simultaneous presence of diverse molecular patterns in humic substances in solution, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 10577.
- [25] R. Beckett, Z. Jue, J.C. Giddings, Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using flow field-flow fractionation, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 289.
- [26] S. Durand-Vidal, M. Jardat, V. Dahirel, O. Bernard, K. Perrigaud, P. Turq, Determining the radius and the apparent charge of a micelle from electrical conductivity measurements by using a transport theory: explicit equations for practical use, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15542.
- [27] S. Durand-Vidal, P. Turq, L. Marang, C. Pagnoux, J. Rosenholm, New perspectives in transport phenomena in electrolytes, *Colloid Surf. A* 267 (2005) 117.
- [28] G.M. Roger, S. Durand-Vidal, O. Bernard, P. Turq, T.-M. Perger, M. Bešter-Rogač, Interpretation of conductivity results from 5 to 45 °C on three micellar systems below and above the CMC, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 16529.
- [29] R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2nd ed., Oxford University Press, 2001.
- [30] J.I. Kim, G. Buckau, G.H. Li, H. Dushner, N. Psarros, title, *Fresenius J. Anal. Chem.* 338 (1990) 245.
- [31] J. Barthel, R. Watcher, H.J. Gores, *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 13, Plenum Press, New York, 1979.
- [32] L. Onsager, On the theory of electrolytes II, *Phys. Z.* 28 (1927) 277.
- [33] L. Onsager, R.M. Fuoss, Irreversible processes in electrolytes. diffusion, conductance, and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 2689.
- [34] L. Blum, J. Høye, Mean spherical model for asymmetric electrolytes. 2. Thermodynamic properties and the pair correlation function, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1311.
- [35] O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, L. Blum, Conductance in electrolyte solutions using mean spherical approximation, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3833.
- [36] G.M. Roger, S. Durand-Vidal, O. Bernard, P. Turq, Electrical conductivity of mixed electrolytes: modeling within the mean spherical approximation, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 8670.
- [37] R. Robinson, R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, Markham, ON, Canada, 1979.
- [38] P.M. Reid, A.E. Wilkinson, E. Tipping, M.N. Jones, Determination of molecular weights of humic substances by analytical (UV scanning) ultracentrifugation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54 (1990) 131.
- [39] Y. Chin, P.M. Gschwend, The abundance, distribution, and configuration of porewater organic colloids in recent sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 1309.
- [40] L. Koopal, T. Saito, J. Pinheiro, W. van Riemsdijk, Ion binding to natural organic matter: general considerations and the NICA-Donnan model, *Colloid Surf. A* 265 (2005) 40.
- [41] C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, E. Tipping, Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2049.
- [42] T. Kubota, O. Tochiyama, K. Tanaka, Y. Niibori, Complex formation of Eu(III) with humic acid and polyacrylic acid, *Radiochim. Acta* 90 (2002) 569.
- [43] A. Kirishima, K. Tanaka, Y. Niibori, O. Tochiyama, Complex formation of calcium with humic acid and polyacrylic acid, *Radiochim. Acta* 90 (2002) 555.
- [44] Q. Zhou, S.E. Cabaniss, P.A. Maurice, Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances, *Water Res.* 34 (2000) 3505.
- [45] Y.-P. Chin, G. Aiken, E. O'Loughlin, Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.* 28 (2002) 1853.
- [46] J. Ephraim, S. Alegret, A. Mathuthu, M. Bicking, R. Malcolm, J. Marinsky, A unified physicochemical description of the protonation and metal ion complexation equilibria of natural organic acids (humic and fulvic acids). 2. Influence of polyelectrolyte properties and functional group heterogeneity on the protonation equilibria of fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 354.
- [47] A. Piccolo, *The Supramolecular Structure of Humic Substances: A Novel Understanding of Humus Chemistry and Implications in Soil Science*, vol. 75, Academic Press Inc., 2002.
- [48] R. Baigorri, J.M. García-Mina, G. González-Gaitano, Supramolecular association induced by Fe(III) in low molecular weight sodium polyacrylate, *Colloid Surf. A* 292 (2007) 212.
- [49] E. Balnois, K.J. Wilkinson, J.R. Lead, J. Buffle, Atomic force microscopy of humic substances: effects of pH and ionic strength, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3911.
- [50] E. Balnois, K.J. Wilkinson, Sample preparation techniques for the observation of environmental biopolymers by atomic force microscopy, *Colloid Surf. A* 207 (2002) 229.
- [51] A. Liu, R.C. Wu, E. Eschenazi, K. Papadopoulos, AFM on humic acid adsorption on mica, *Colloid Surf. A* 174 (2000) 245.

Annexe D

Histogramme de la répartition en taille des acides fulviques (SRAF)

L'histogramme suivant représente la répartition en taille mesurée par microscopie à force atomique (AFM) des acides fulviques à pH=8. A titre de comparaison, l'histogramme des tailles des acides humiques au même pH est également tracé.

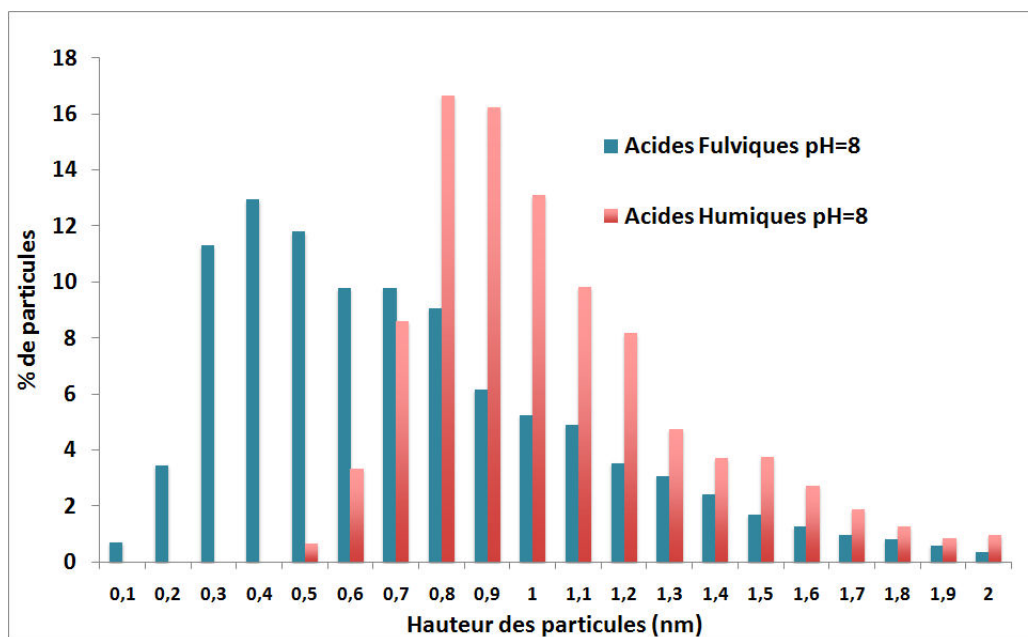


FIG. D.1 – Histogrammes de la répartition des tailles mesurées par AFM des AH Aldrich, et des AF de l'IHSS à pH=8

Annexe E

Comparaison de l'évolution de la charge effective de l'acide polyacrylique (PAA), des acides fulviques (AF) et de la Matière organique naturelle (MON) et de leurs potentiels zêta respectifs

Les figures suivantes présentent la charge effective calculée par Monte-Carlo et le potentiel zêta en fonction de la concentration en PAA, AF ou MON. Toutes les solutions ont une force ionique fixée à 0,01 mol/L, seule la composition chimique du sel support change. Les expériences ont été réalisées à 25°C et pour un pH entre 7 et 7,5.

COMPARAISON DE L'ÉVOLUTION DE LA CHARGE EFFECTIVE DE L'ACIDE POLYACRYLIQUE (PAA), DES ACIDES FULVIQUES (AF) ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE NATURELLE (MON) ET DE LEURS POTENTIELS ZÊTA RESPECTIFS

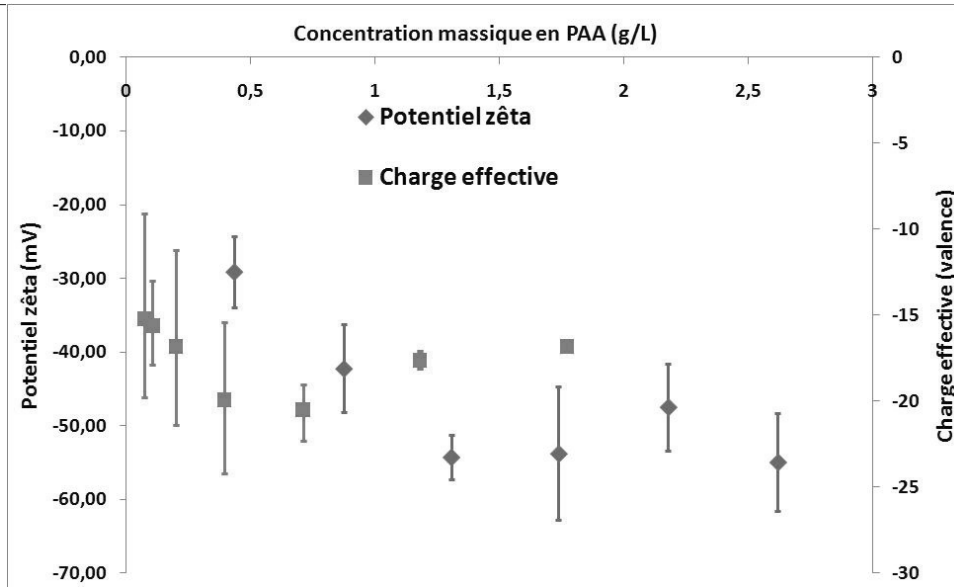


FIG. E.1 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en PAA (g/L) dans une solution de NaCl à 10^{-2} mol/L

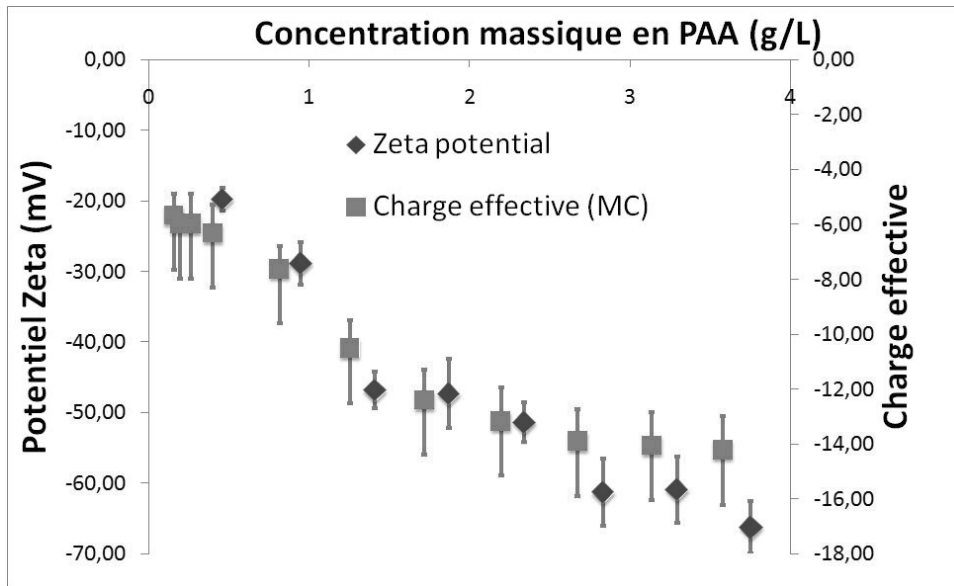


FIG. E.2 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en PAA (g/L) dans une solution de CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L

COMPARAISON DE L'ÉVOLUTION DE LA CHARGE EFFECTIVE DE L'ACIDE POLYACRYLIQUE (PAA), DES ACIDES FULVIQUES (AF) ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE NATURELLE (MON) ET DE LEURS POTENTIELS ZÊTA RESPECTIFS

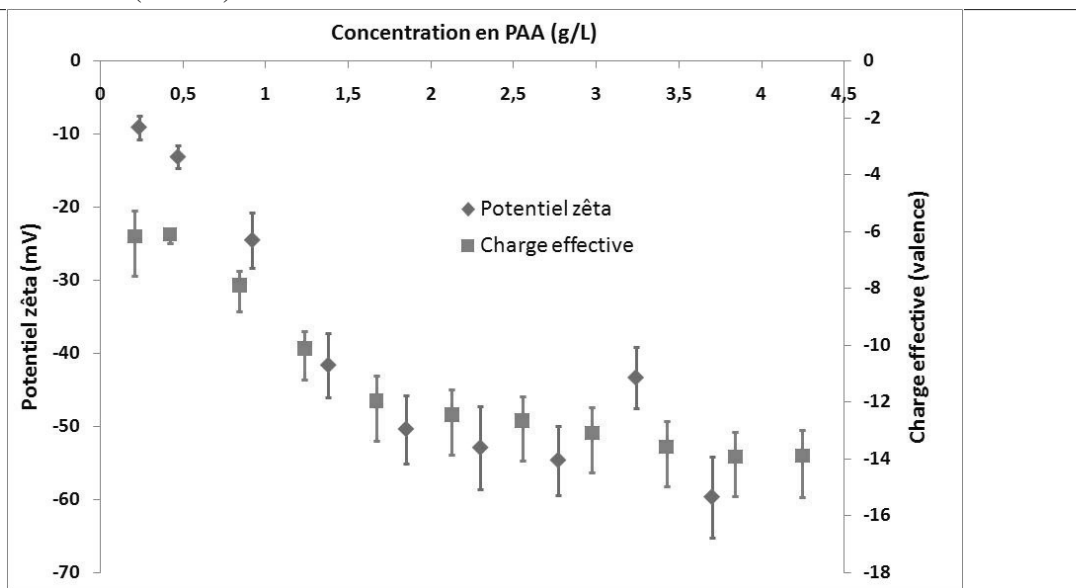


FIG. E.3 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en PAA (g/L) dans une solution de $MgCl_2$ à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L

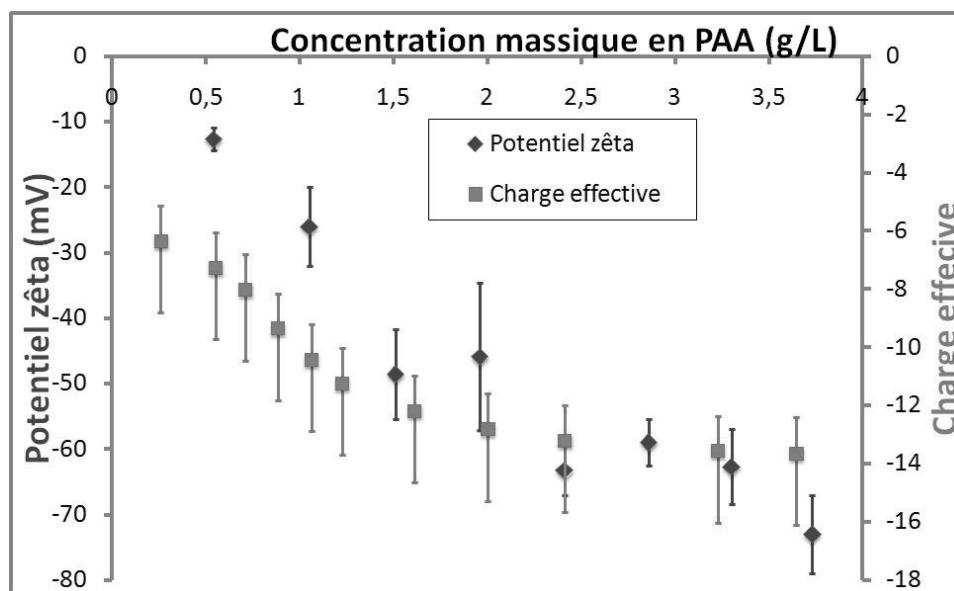


FIG. E.4 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en PAA (g/L) dans une solution de $MgSO_4$ à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

COMPARAISON DE L'ÉVOLUTION DE LA CHARGE EFFECTIVE DE L'ACIDE POLYACRYLIQUE (PAA), DES ACIDES FULVIQUES (AF) ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE NATURELLE (MON) ET DE LEURS POTENTIELS ZÊTA RESPECTIFS

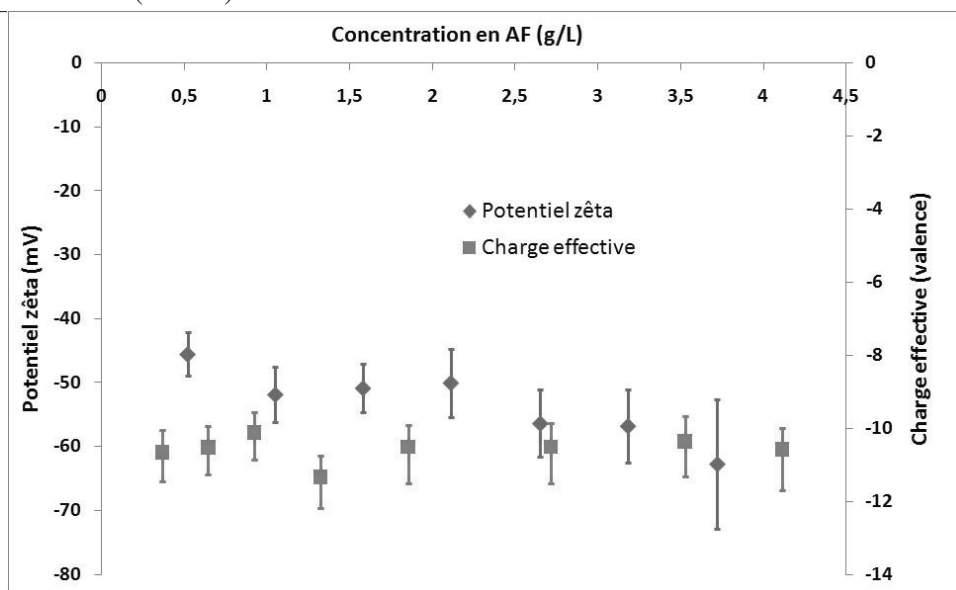


FIG. E.5 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en AF (g/L) dans une solution de NaCl à 10^{-2} mol/L

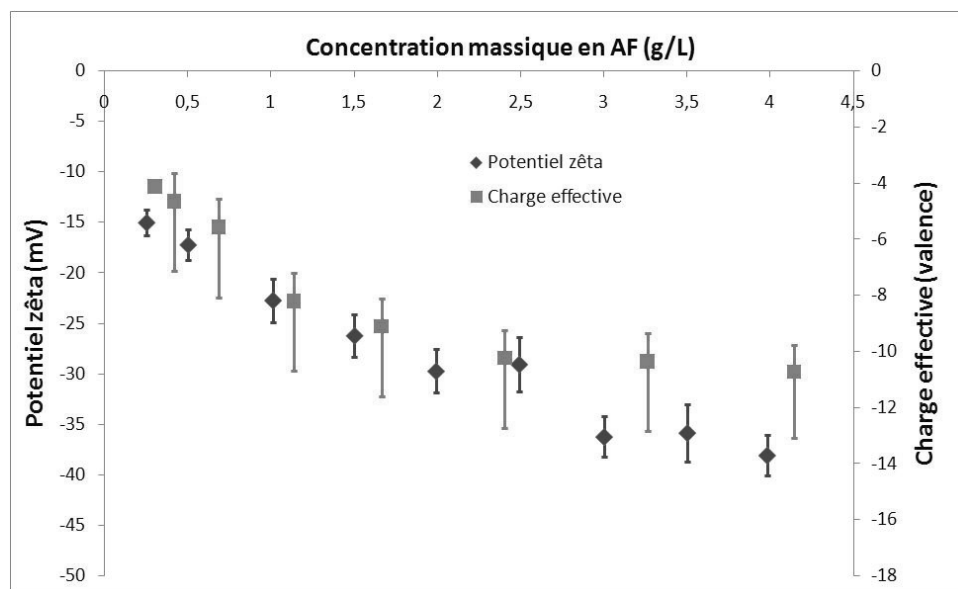


FIG. E.6 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en FA (g/L) dans une solution de CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L

COMPARAISON DE L'ÉVOLUTION DE LA CHARGE EFFECTIVE DE L'ACIDE POLYACRYLIQUE (PAA), DES ACIDES FULVIQUES (AF) ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE NATURELLE (MON) ET DE LEURS POTENTIELS ZÊTA RESPECTIFS

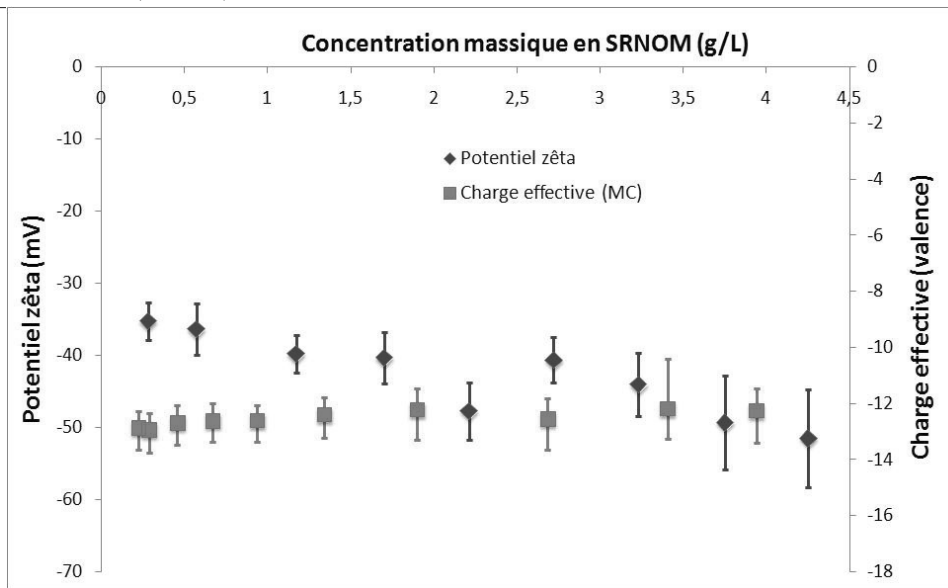


FIG. E.7 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en MON (g/L) dans une solution de NaCl à 10^{-2} mol/L

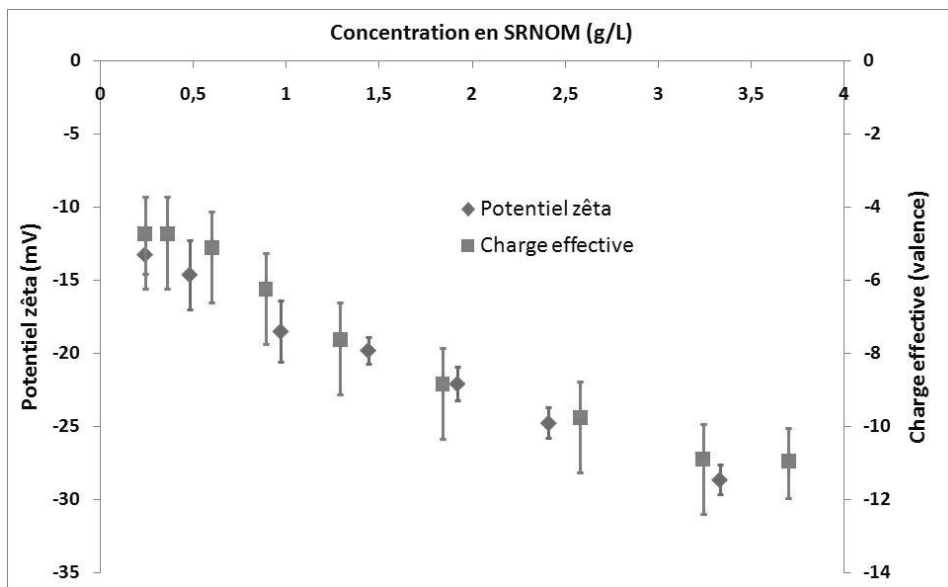


FIG. E.8 – Variation du potentiel zêta en mV (axe principal, losanges bleus) et de la charge effective calculée par Monte-Carlo (axe secondaire, rectangles rouges) en fonction de la concentration massique en MON (g/L) dans une solution de CaCl_2 à $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Annexe F

Précipitation des acides humiques

La photo suivante met en évidence la précipitation des acides humiques (ou non) selon les ions en présence en solution. En partant de la gauche : le premier tube contient des AH à 0,5 g/L dans une solution de NaCl à 0,09 mol/L, le deuxième contient des AH à 0,5 g/L dans une solution imitant l'eau porale du Callovo-Oxfordien ($I = 0,09$ mol/L), enfin le troisième tube à la même composition que le tube 2 plus 10^{-3} mol/L d' EuCl_3 .

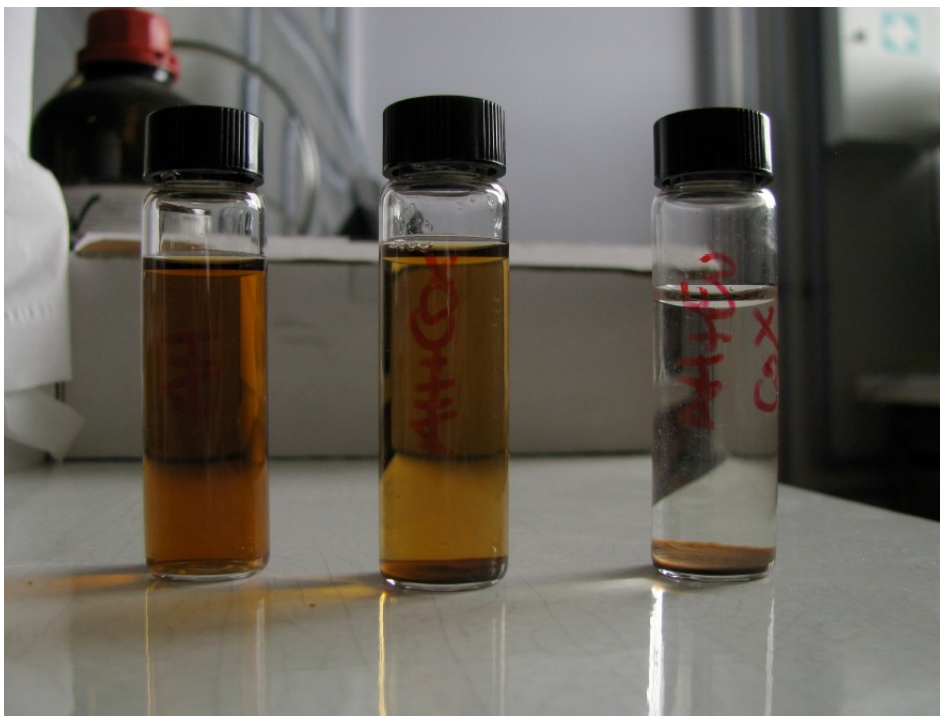


FIG. F.1 – Photos des différents échantillons d'AH

Annexe G

Liste des abréviations

- AF : acides fulviques
- AFM : Atomic Force Microscopy
- AH : acides humiques
- CO_x : Callovo-Oxfordien
- DH : Debye-Hückel
- DLS : Dynamic Light Scattering
- DLVO : Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
- IHSS : International Humic Substances Society
- MC : Monte-Carlo
- MON : Matière Organique Naturelle
- MSA : Mean Spherical Approximation
- PAA : acide polyacrylique
- PB : Poisson-Boltzmann
- SH : substances humiques
- SR : Suwannee River
- SWV : Square Wave Voltammetry
- TTACl : chlorure de tétradécyltriméthylammonium

Bibliographie

- [1] Andra. *Dossier 2005 Argile*. Chatenay-Malabry, France **2005**
- [2] B. Rotenberg. *Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles*. Ph.D. thesis, Université Paris 6 **2007**
- [3] L. Koopal, T. Saito, J. Pinheiro, W. van Riemsdijk. Ion binding to natural organic matter : General considerations and the NICA-Donnan model. *Colloids Surf. A* 265, 40 **2005**
- [4] C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, E. Tipping. Generic NICA-Donnan Model Parameters for Proton Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2049 **2001**
- [5] J. D. Ritchie, E. M. Perdue. Analytical constraints on acidic functional groups in humic substances. *Org. Geochem.* 39, 783 **2008**
- [6] J. Ephraïm, S. Alegret, A. Mathuthu, M. Bicking, R. Malcolm, J. Marinsky. A unified physicochemical description of the protonation and metal ion complexation equilibria of natural organic acids (humic and fulvic acids). 2. Influence of polyelectrolyte properties and functional group heterogeneity on the protonation equilibria of fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* 20, 354 **1986**
- [7] Andra. *Dossier 2005 Granit*. Chatenay-Malabry, France **2005**
- [8] A. B. Kersting, D. W. Efurud, D. L. Finnegan, D. J. Rokop, D. K. Smith, J. L. Thompson. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature* 397, 56 **1999**
- [9] L. Weng, E. J. M. Temminghoff, S. Lofts, E. Tipping, W. H. Van Riemsdijk. Complexation with Dissolved Organic Matter and Solubility Control of Heavy Metals in a Sandy Soil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4804 **2002**
- [10] S. J. King, P. Warwick, A. Hall, N. D. Bryan. The dissociation kinetics of dissolved metal-humate complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2080 **2001**
- [11] L. Marang, P. Reiller, M. Pepe, M. F. Benedetti. Donnan Membrane Approach : From Equilibrium to Dynamic Speciation. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5496 **2006**

BIBLIOGRAPHIE

- [12] A. Courdouan, I. Christl, T. Rabung, P. Wersin, R. Kretzschmar. Proton and Trivalent Metal Cation Binding by Dissolved Organic Matter in the Opalinus Clay and the Callovo-Oxfordian Formation. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5985 **2008**
- [13] A. van Zomeren, A. Costa, J. P. Pinheiro, R. N. J. Comans. Proton Binding Properties of Humic Substances Originating from Natural and Contaminated Materials. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1393 **2009**
- [14] E. Tipping. *Cation binding by Humic Substances*, volume 12. Cambridge University Press **2002**
- [15] W. H. Schlesinger. *Biogeochemistry : an analysis of global change*. San Diego : Academic Press **1997**
- [16] M. Filella. Freshwaters : which NOM matters ? *Environmental Chemistry Letters* 7, 21 **2009**
- [17] M. De Craen, M. Van Geet, L. Wang, M. Put. High sulphate concentrations in squeezed Boom Clay pore water : evidence of oxidation of clay cores. *Phys. Chem. Earth* 29, 91 **2004**
- [18] M. Elie, P. Faure, R. Michels, P. Landais, L. Griffault, L. Mansuy, L. Martinez. Effects of water-cement solutions on the composition of organic compounds leached from oxidized Callovo-Oxfordian argillaceous sediment. *Appl. Clay Sci.* 26, 309 **2004**
- [19] A. Decarreau. *Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications*. Société Française de Minéralogie et Cristallographie **1990**
- [20] Y. Hautevelle, R. Michels, F. Malartre, M. Elie, A. Trouiller. Tracing of variabilities within a geological barrier by molecular organic geochemistry. Case of the Callovo-Oxfordian sedimentary series in the East of the Paris Basin (France). *Appl. Geochem.* 22, 736 **2007**
- [21] T. Schafer, F. Claret, A. Bauer, L. Griffault, E. Ferrage, B. Lanson. Natural organic matter (NOM)-clay association and impact on Callovo-Oxfordian clay stability in high alkaline Solution : Spectromicroscopic evidence. *J. Phys. IV* 104, 413 **2003**
- [22] E. C. Gaucher, P. Blanc, F. Bardot, G. Braibant, S. Buschaert, C. Crouzet, A. Gautier, J.-P. Girard, E. Jacquot, A. Lassin, G. Negrel, C. Tournassat, A. Vinsot, S. Altmann. Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale. *C. R. Geosci.* 338, 917 **2006**
- [23] F. Claret, T. Schafer, A. Bauer, G. Buckau. Generation of humic and fulvic acid from Callovo-Oxfordian clay under high alkaline conditions. *Sci. Tot. Env.* 317, 189 **2003**

BIBLIOGRAPHIE

- [24] B. P. Tissot, D. H. Welte. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag **1984**
- [25] R. S. Swift. Macromolecular properties of soil humic substances : Fact, fiction, and opinion. *Soil Sci.* 164(11), 790 **1999**
- [26] A. Piccolo. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* 166(11), 810 **2001**
- [27] M. Baalousha, M. Motelica-Heino, P. Le Coustumer. Conformation and size of humic substances : Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time. *Coll. Surf. A* 272, 48 **2006**
- [28] F. J. Stevenson. *Humus chemistry : genesis, composition, reactions*. Wiley, New York **1982**
- [29] F. Coppin, G. Berger, A. Bauer, S. Castet, M. Loubet. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.* 182, 57 **2002**
- [30] E. Tertre, G. Berger, E. Simoni, S. Castet, E. Giffaut, M. Loubet, H. Catalette. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 degrees C : Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70(18), 4563 **2006**
- [31] A. Courdouan, I. Christl, S. Meylan, P. Wersin, R. Kretzschmar. Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo-Oxfordian formation. *Appl. Geochem.* 22, 1537 **2007**
- [32] L. Grasset, J. Brevet, T. Schaefer, F. Claret, E. C. Gaucher, A. Albrecht, A. Amblès. Sequential extraction and spectroscopic characterisation of organic matter from the Callovo-Oxfordian formation. *Org. Geochem.* 41(3), 221 **2010**
- [33] A. Kirishima, K. Tanaka, Y. Niibori, O. Tochiyama. Complex formation of calcium with humic acid and polyacrylic acid. *Radiochim. Acta* 90, 555 **2002**
- [34] T. Kubota, O. Tochiyama, K. Tanaka, Y. Niibori. Complex formation of Eu(III) with humic acid and polyacrylic acid. *Radiochim. Acta* 90, 569 **2002**
- [35] J. D. Ritchie, E. M. Perdue. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 85 **2003**
- [36] E. Thurman, R. Malcolm. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol* 15, 463 **1981**
- [37] M. De Nobili, G. Bragato, J. Alcaniz, A. Puigbo, L. Comellas. Characterization of electrophoretic fractions of humic substances with different electrofocusing behavior. *Soil Sci.* 150, 763 **1990**

BIBLIOGRAPHIE

- [38] A. Watanabe, S. Kuwatsuka. Fractionation of soil fulvic acids using polyvinylpyrrolidone and their ionization difference spectra. *Soil Sci. Plant Nutr.* 37, 611 **1991**
- [39] R. Beckett, Z. Jue, J. C. Giddings. Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using flow field-flow fractionation. *Environ. Sci. Technol.* 21, 289 **1987**
- [40] E. Balnois, K. J. Wilkinson, J. R. Lead, J. Buffle. Atomic Force Microscopy of Humic Substances : Effects of pH and Ionic Strength. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3911 **1999**
- [41] R. Baigorri, M. Fuentes, G. Gonzalez-Gaitano, J. Garcia-Mina. Analysis of molecular aggregation in humic substances in solution. *Coll. Surf. A* 302, 301 **2007**
- [42] J. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Elsevier : Amsterdam **2005**
- [43] A. Gerschel. *Liaisons intermoléculaires*. Edp Sciences **1995**
- [44] M. Avena, L. Koopal, W. van Riemsdijk. Proton binding to humic acids : Electrostatic and intrinsic interactions. *J. Colloid Interface Sci.* 217, 37 **1999**
- [45] P. Janos, S. Krizenecka, L. Madronova. Acid-base titration curves of solid humic acids. *React. Funct. Polym.* 68, 242 **2008**
- [46] I. Morrison, S. Ross. *Colloidal dispersions : suspensions, emulsions and foams*. Wiley Interscience **2002**
- [47] G. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* 9, 457 **1910**
- [48] D. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* 25, 475 **1913**
- [49] D. Grahame. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* 11, 441 **1947**
- [50] L. Belloni. Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions. *Coll. Surf., A* 140, 227 **1998**
- [51] D. Henry. The cataphoresis of suspended particles Part I - The equation of cataphoresis. *Proc. R. soc. Lond. Ser. A* 133, 106 **1931**
- [52] E. Hückel. Die Kataphorese der Kugel. *Phys. Z.* 25, 204 **1924**
- [53] M. von Smolusowski. Contribution à la théorie de l'endoosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs. *Bulletin international de l'Académie des sciences de Cracovie* 8, 182 **1903**
- [54] C. Q. G. Binning, C. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 **1986**
- [55] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. Elings. Fractured polymer silica fiber surface studied by tapping mode Atomic-Force Microscopy. *Surf. Sci.* 290, 688 **1993**

BIBLIOGRAPHIE

- [56] P. Lindner, T. Zemb. *Neutron, X-ray and Light scattering*. Elsevier **1991**
- [57] D. Espinat. Application des techniques de la diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux. *Revue de l'IFP* **45** **1990**
- [58] J. K. G. Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier **1996**
- [59] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science 2nd Ed.* Oxford University Press **2001**
- [60] L. Ramaley, M. S. Krause. Theory of square wave voltammetry. *Anal. Chem.* **41**, 1362 **1969**
- [61] R. A. Osteryoung, J. Osteryoung. Pulse voltammetric methods of analysis. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A* **302**, 315 **1981**
- [62] J. Osteryoung, J. J. O'Dea. Square-Wave Voltammetry. *Electroanal Chem.* **14**, 209 **1986**
- [63] D. Krulic, N. Fatouros, M. E. Belamachi. Stepped-potential voltammetries at stationary electrodes .1. Differential staircase, differential-pulse and square-wave voltammetries. *J. Electroanal. Chem.* **385**, 33 **1995**
- [64] N. Larabi. *Cinétique électrochimique du système Ti(IV)/Ti(III) dans différents milieux acides - Electroanalyse de Ti(IV)*,. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie **2005**
- [65] V. Dahirel. *Modélisation multiéchelle de suspensions de nanoparticules chargées*. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie **2009**
- [66] A. V. Sharygin, I. Mokbel, C. Xiao, R. H. Wood. Tests of Equations for the Electrical Conductance of Electrolyte Mixtures : Measurements of Association of NaCl (Aq) and Na₂SO₄ (Aq) at High Temperatures. *J. Phys. Chem. B* **105**(1), 229 **2001**
- [67] Y.-F. Hu, X.-M. Zhang, J.-G. Li, Q.-Q. Liang. Semi-ideal Solution Theory. 2. Extension to Conductivity of Mixed Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem. B* **112**(48), 15376 **2008**
- [68] L. Onsager. On the theory of Electrolytes II. *Phys. Z.* **28**, 277 **1927**
- [69] L. Onsager, R. M. Fuoss. Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance, and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes. *J. Phys. Chem.* **36**, 2689 **1932**
- [70] L. Onsager, S. Kim. The Relaxation Effects in Mixed Strong Electrolytes. *J. Phys. Chem.* **61**, 215 **1957**
- [71] P. Debye, E. Hückel. Zur theorie der elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte erscheinungen. *Phys. Z.* **24**, 185 **1923**
- [72] R. Robinson, R. Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths : Markham, ON, Canada **1979**

BIBLIOGRAPHIE

- [73] P. Debye, H. Falkenhagen. Original Announcements. The dispersion of conductance and dielectricity constants in strong electrolytes. *Phys. Z.* 29, 121 **1928**
- [74] P. Debye, H. Falkenhagen. The significance of relaxation period of the ionic clouds for the irreversible process of electric conduction in strong electrolytes. *Z. Phys. Chem. A* 137, 399 **1928**
- [75] L. Onsager. Theories and problem of liquid diffusion. *Ann. W. Y. Acad. Sci.* 46, 2689 **1945**
- [76] O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, L. Blum. Conductance in electrolyte solutions using Mean Spherical Approximation. *J. Phys. Chem.* 96, 3833 **1992**
- [77] O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, L. Blum. Self-diffusion in electrolyte solutions using the mean spherical approximation. *J. Phys. Chem.* 96, 398 **1992**
- [78] S. Durand-Vidal, J. P. Simonin, P. Turq, O. Bernard. Acoustophoresis revisited. 1. Electrolyte solutions. *J. Phys. Chem.* 99, 6733 **1995**
- [79] J.-F. Dufrêche, O. Bernard, S. Durand-Vidal, P. Turq. Analytical Theories of Transport in Concentrated Electrolyte Solutions from the MSA. *J. Phys. Chem. B* 109, 9873 **2005**
- [80] L. Blum. *Theoretical Chemistry : Advances and Perspectives*. Academic Press Inc **1980**
- [81] S. Durand-Vidal, P. Turq, L. Marang, C. Pagnoux, J. Rosenholm. New perspectives in transport phenomena in electrolytes. *Coll. Surf. A* 267, 117 **2005**
- [82] S. Durand-Vidal, P. Turq, O. Bernard. Model for the conductivity of ionic mixtures within the Mean Spherical Approximation. 1. Three Simple ionic species. *J. Phys. Chem.* 100, 17345 **1996**
- [83] G. M. Roger, S. Durand-Vidal, O. Bernard, P. Turq, T.-M. Perger, M. Bešter-Rogač. Interpretation of Conductivity Results from 5 to 45° C on Three Micellar Systems below and above the CMC. *J. Phys. Chem. B* 112, 16529 **2008**
- [84] S. Durand-Vidal, M. Jardat, V. Dahirel, O. Bernard, K. Perrigaud, P. Turq. Determining the radius and the apparent charge of a micelle from electrical conductivity measurements by using a transport theory : Explicit equations for practical use. *J. Phys. Chem. B* 110, 15542 **2006**
- [85] M. Jardat, S. Durand-Vidal, P. Turq, G. R. Kneller. Brownian Dynamics simulations of electrolyte mixtures : computation of transport coefficients and comparison with an analytical transport theory. *J. Mol. Liq.* 85, 45 **2000**
- [86] M. Jardat, S. Durand-Vidal, N. D. Mota, P. Turq. Transport coefficients of aqueous dodecyltrimethylammonium bromide solutions : Comparison between experiments, analytical calculations and numerical simulations. *J. Chem. Phys.* 120, 6268 **2003**

BIBLIOGRAPHIE

- [87] E. Waisman, J. L. Lebowitz. Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres I. Method of Solution. *J. Chem. Phys* 56(6), 3086 **1972**
- [88] R. Biswas, B. Bagchi. Ion condensation in the electric double layer and the corresponding Poisson-Boltzmann effective surface charge. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 5946 **1997**
- [89] A. Chandra, B. Bagchi. Ion conductance in electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.* 110, 10024 **1999**
- [90] P. M. V. Résibois. *Electrolyte Theory*. Harper and Row : New York **1968**
- [91] W. Ebeling, R. Feistel, G. Kelbg, R. Sändig. Generalizations of Onsagers semi-phenomenological theory of electrolyte conductance. *J. Non Equilib. Thermodyn.* 3, 11 **1978**
- [92] S. Van Damme, J. Deconinck. Relaxation Effect on the Onsager Coefficients of Mixed Strong Electrolytes in the Mean Spherical Approximation. *J. Phys. Chem. B* 111(19), 5308 **2007**
- [93] O. Bernard, P. Turq, L. Blum. Electrophoretic mobility in polyelectrolyte solutions. *J. Phys. Chem.* 95, 9508 **1991**
- [94] G. M. Roger, S. Durand-Vidal, O. Bernard, P. Turq. Electrical Conductivity of Mixed Electrolytes : Modeling within the Mean Spherical Approximation. *J. Phys. Chem. B* 113, 8670 **2009**
- [95] L. Blum. Solution of a model for the solvent-electrolyte interactions in the mean spherical approximation. *J. Mol. Phys.* 30, 1529 **1975**
- [96] L. Blum, J. Hoye. Mean spherical model for assymmetric electrolytes. 2. Thermodynamic properties and the pair correlation function. *J. Phys. Chem.* 81, 1311 **1977**
- [97] J. Barthel, R. Watcher, H. J. Gores. *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 13. Plenum Press, N. Y. **1979**
- [98] V. M. M. Lobo, J. L. Quaresma. *Electrolyte Solutions : Literature data on thermodynamic and transport propoerties (Vol. 2)*. Combria : Portugal **1981**
- [99] T. Shedlovsky. An equation for electrolytic conductance. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1411 **1932**
- [100] J. F. Chambers, J. M. Stokes, R. H. Stokes. Conductances of concentrated aqueous sodium and potassium chloride solutions at 25 °C. *J. Phys. Chem.* 60, 985 **1956**
- [101] P. C. Carman. Transport in concentrated solutions of 1 :1 electrolytes. *J. Phys. Chem.* 73, 1095 **1969**

BIBLIOGRAPHIE

- [102] D. G. Miller. Application of Irreversible Thermodynamics to Electrolyte Solutions. I. Determination of Ionic Transport Coefficients L_{ij} for Isothermal Vector Transport Processes in Binary Electrolyte Systems. *J. Phys. Chem.* 70(8), 2639 **1966**
- [103] C. G. Swain, D. F. Evans. Conductance of Ions in Light and Heavy Water at 25 °C. *J. Am. Chem. Soc.* 88(3), 383 **1966**
- [104] T. Shedlovsky, A. S. Brown. The Electrolytic Conductivity of Alkaline Earth Chlorides in Water at 25 °C. *J. Am. Chem. Soc.* 56(5), 1066 **1934**
- [105] *Handbook of Chemistry and Physics 63rd Edition*. CRC Press **1982**
- [106] H. Bianchi, H. R. Corti, R. Fernández-Prini. The conductivity of concentrated aqueous mixtures of NaCl and MgCl₂ at 25 °C. *J. Sol. Chem.* 18, 485 **1989**
- [107] H. Bianchi, H. R. Corti, R. Fernández-Prini. The conductivity of dilute-solutions of mixed electrolytes. 2. The system NaCl-MgCl₂ à 25 °C. *J. Sol. Chem.* 21, 1107 **1992**
- [108] S. Durand-Vidal, J. P., P. Turq. *Electrolytes at Interfaces*. Kluwer Academic Publishers **2000**
- [109] D. F. Evans, H. Wennerström. *The colloidal domain*. Wiley-VCH **1999**
- [110] P. Mukerjee. Size distribution of small and large micelles. Multiple equilibrium analysis. *J. Phys. Chem.* 76, 565 **1972**
- [111] C. Tanford. *The hydrophobic effect : formation of micelles and biological membranes. 2nd Edition*. John Wiley & sons **1980**
- [112] J. Van Stam, S. Depaemelaere, F. De Schryver. Micellar Aggregation Numbers - A Fluorescence Study. *J. Chem. Edu.* 75(1), 93 **1998**
- [113] R. Buchner, C. Baar, P. Fernandez, S. Schrödel, W. Kunz. Dielectric spectroscopy of micelle hydration and dynamics in aqueous ionic surfactant solutions. *J. Mol. Liq.* 118, 179 **2005**
- [114] H. Hoffmann, W. Ulbricht. Kinetic and thermodynamic measurements on aggregation of perfluorinated surfactants. *Z. Phys. Chem.* 106, NF106 **1977**
- [115] N. Kamenka, I. Burgaud, C. Treiner, R. Zana. Interaction of Copper(II) Dodecyl Sulfate with Poly(ethylene oxide) and Poly(vinylpyrrolidone) : Self-Diffusion, Fluorescence Probing, and Conductivity Study. *Langmuir* 10, 3455 **1994**
- [116] M. S. Bakshi. Micelle formation by anionic and cationic surfactants in binary aqueous solvents. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89, 4323 **1993**
- [117] T.-M. Perger, M. Bešter-Rogač. Thermodynamics of micelle formation of alkyltrimethylammonium chlorides from high performance electric conductivity measurements. *J. Colloid Interf. Sci.* 313, 288 **2007**

BIBLIOGRAPHIE

- [118] J. HAYTER, J. PENFOLD. Determination of micelle structure and charge by neutron small-angle scattering. *Colloid Polym. Sci.* 261(12), 1022 **1983**
- [119] G. M. Roger, S. Durand-Vidal, O. Bernard, G. Meriguet, S. Altmann, P. Turq. Characterization of humic substances and polyacrylic acid : A high precision conductimetry study. *Colloid Surf. A* 356(1-3), 51 **2010**
- [120] X. Feng, A. Simpson, M. Simpson. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Org. Geochem.* 36, 1553 **2005**
- [121] P. Reiller, B. Amekraz, C. Moulin. Sorption of Aldrich Humic Acid onto Hematite : Insights into Fractionation Phenomena by Electrospray Ionization with Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2235 **2006**
- [122] J. P. Gustafsson, D. Berggren-Kleja. Modeling Salt-Dependent Proton Binding by Organic Soils with the NICA-Donnan and Stockholm Humic Models. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5372 **2005**
- [123] E. Tipping. Humic Ion-binding Models VI : an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry* 4, 3 **1998**
- [124] D. Kinniburgh, W. van Riemsdijk, L. Koopal, M. Borkovec, M. Benedetti, M. Avena. Ion binding to natural organic matter : competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloid Surf. A* 151, 147 **1999**. International Conference on Interfaces Against Pollution, WAGENINGEN, NETHERLANDS, AUG 10-13, 1997
- [125] E. M. Perdue. *Humic substances in soil sediment and water. Geochemistry, isolation and characterization.* Wiley, New York **1985**
- [126] S. E. Cabaniss, Q. Zhou, P. A. Maurice, Y.-P. Chin, G. R. Aiken. A Log-Normal Distribution Model for the Molecular Weight of Aquatic Fulvic Acids. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1103 **2000**
- [127] K. J. Wilkinson, E. Balnois, G. G. Leppard, J. Buffle. Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron and atomic force microscopy. *Coll. Surf. A* 155, 287 **1999**
- [128] P. S. Redwood, J. R. Lead, R. M. Harrison, I. P. Jones, S. Stoll. Characterization of Humic Substances by Environmental Scanning Electron Microscopy. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1962 **2005**
- [129] R. Baigorri, M. Fuentes, G. Gonzalez-Gaitano, J. Garcia-Mina. Simultaneous Presence of Diverse Molecular Patterns in Humic Substances in Solution. *J. Phys. Chem. B* 111, 10577 **2007**

BIBLIOGRAPHIE

- [130] P. M. Reid, A. E. Wilkinson, E. Tipping, M. N. Jones. Determination of molecular weights of humic substances by analytical (UV scanning) ultracentrifugation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 131 **1990**
- [131] Y. Chin, P. M. Gschwend. The abundance, distribution, and configuration of porewater organic colloids in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1309 **1991**
- [132] Q. Zhou, S. E. Cabaniss, P. A. Maurice. Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances. *Water Research* 34, 3505 **2000**
- [133] Y.-P. Chin, G. Aiken, E. O'Loughlin. Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1853 **2002**
- [134] A. Piccolo. *The supramolecular structure of humic substances : A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science*, volume 75. Academic Press Inc **2002**
- [135] R. Baigorri, J. M. García-Mina, G. González-Gaitano. Supramolecular association induced by Fe(III) in low molecular weight sodium polyacrylate. *Coll. Surf. A* 292, 212 **2007**
- [136] E. Balnois, K. J. Wilkinson. Sample preparation techniques for the observation of environmental biopolymers by atomic force microscopy. *Coll. Surf. A* 207, 229 **2002**
- [137] A. Liu, R. C. Wu, E. Eschenazi, K. Papadopoulos. AFM on humic acid adsorption on mica. *Coll. Surf. A* 174, 245 **2000**
- [138] J. M. Berg, P. M. Claesson, R. D. Neuman. Interactions between Mica Surfaces in Sodium Polyacrylate Solutions Containing Calcium Ions. *Journal of Colloid and Interface Science* 161(1), 182 **1993**
- [139] A. Vinsot, S. Mettler, S. Wechner. In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition. *Phys. Chem. Earth* 33, S75 **2008**
- [140] P. Leroy, A. Revil, S. Altmann, C. Tournassat. Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1087 **2007**
- [141] J. Hering, F. Morel. Humic-acid complexation of calcium and copper. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1234 **1988**
- [142] M. F. Benedetti, C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, W. H. Van Riemsdijk, L. K. Koopal. Metal Ion Binding to Humic Substances : Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Mode. *Environ. Sci. Technol.* 29, 446 **1995**

BIBLIOGRAPHIE

- [143] A. Nebbioso, A. Piccolo. Molecular Rigidity and Diffusivity of Al³⁺ And Ca²⁺ Humates As Revealed by NMR Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2417 **2009**
- [144] F. Claret, T. Schafer, T. Rabung, M. Wolf, A. Bauer, G. Buckau. Differences in properties and Cm(III) complexation behavior of isolated humic and fulvic acid derived from Opalinus clay and Callovo-Oxfordian argillite. *Appl. Geochem.* 20, 1158 **2005**
- [145] J. Alberts, Z. Filip. Metal binding in estuarine humic and fulvic acids : FTIR analysis of humic acid-metal complexes. *Environ. Technol.* 19, 923 **1998**
- [146] J. Pinheiro, A. Mota, M. Benedetti. Effect of Aluminum Competition on Lead and Cadmium Binding to Humic Acids at Variable Ionic Strength. *Environ. Sci. Technol.* 34(24), 5137 **2000**
- [147] L. Marang, S. Eidner, M. U. Kumke, M. F. Benedetti, P. E. Reiller. Spectroscopic characterization of the competitive binding of Eu(III), Ca(II), and Cu(II) to a sedimentary originated humic acid. *Chem. Geol.* 264, 154 **2009**
- [148] J. Pinheiro, A. Mota, M. Benedetti. Lead and calcium binding to fulvic acids : Salt effect and competition. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3398 **1999**
- [149] M. S. Caceci, A. Billon. Evidence for large organic scatterers (50-200 nm diameter) in humic acid samples. *Organic Geochemistry* 15(3), 335 **1990**
- [150] F. L. L. Muller. Measurement of electrokinetic and size characteristics of estuarine colloids by dynamic light scattering spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* 331, 1 **1996**
- [151] R. Schweins, K. Huber. Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions. *Eur. Phys. J. E* 5, 117 **2001**
- [152] M. Avena, A. Vermeer, L. Koopal. Volume and structure of humic acids studied by viscometry pH and electrolyte concentration effects. *Colloid Surf. A* 151(1-2), 213 **1999**
- [153] G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. C. Smith, D. Thom. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations : The egg-box model. *FEBS Letters* 32, 195 **1973**
- [154] J. Lead, K. Wilkinson, E. Balnois, B. Cutak, C. Larive, S. Assemi, R. Beckett. Diffusion coefficients and polydispersities of the Suwannee River fulvic acid : Comparison of fluorescence correlation spectroscopy, pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance, and flow field-flow fractionation. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3508 **2000**
- [155] M. Hosse, K. Wilkinson. Determination of electrophoretic mobilities and hydrodynamic radii of three humic substances as a function of pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* 35(21), 4301 **2001**

BIBLIOGRAPHIE

- [156] Y. Wang, C. Combe, M. Clark. The effects of pH and calcium on the diffusion coefficient of humic acid. *J. Membr. Sci.* 183(1), 49 **2001**
- [157] J. Lead, J. Hamilton-Taylor, A. Peters, S. Reiner, E. Tipping. Europium binding by fulvic acids. *Anal. Chim. Acta* 369, 171 **1998**
- [158] L. Marang, P. E. Reiller, S. Eidner, M. U. Kumke, M. F. Benedetti. Combining spectroscopic and potentiometric approaches to characterize competitive binding to humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 42(14), 5094 **2008**