
Hétérocoagulation et séries de Hofmeister : rôle des forces d'hydratation et des corrélations ioniques

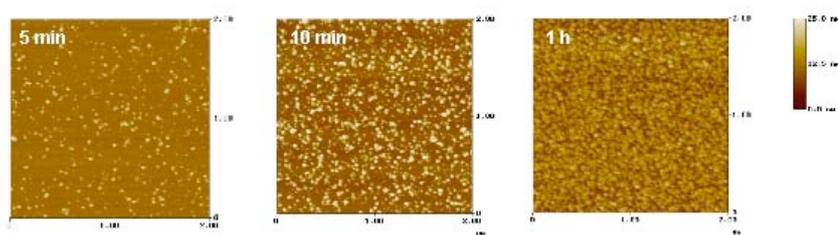
DIRECTEUR DE THESE : PATRICK KEKICHEFF

INSTITUT CHARLES SADRON, CNRS, 23 RUE DU LOESS, BP 84047 67034

STRASBOURG CEDEX

TEL : 03 88 41 40 09 ; E-MAIL : PATRICK.KEKICHEFF@ICS-CNRS.UNISTRA.FR

L'interprétation princeps de la stabilité colloïdale repose sur le modèle DLVO qui combine la répulsion électrostatique des double-couches électriques entourant les colloïdes chargés et l'interaction attractive générée par les forces de dispersion. Au-delà du grand succès DLVO rendant compte de la majorité des observations expérimentales, et qui a permis de multiples applications et la mise au point de nombreux procédés industriels (séparation des minerais par flottation, formulations, cosmétiques, adsorption sur substrat et recouvrement en film mince, morphologie, etc.), il a été observé des écarts aux prédictions théoriques. Ceux-ci sont d'autant plus saillants lorsque les interfaces deviennent proches et que les particules en interaction sont dissimilaires (hétérocoagulation). Par exemple un de nos travaux récents illustre comment des nanocolloïdes de silice peuvent recouvrir des substrats de mica alors que particules et murs sont tous deux chargés négativement en solution aqueuse. Ce recouvrement suit la série de Hofmeister : $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$:



Recouvrement progressif observé par AFM d'une surface de mica par une solution colloïdale de silice (diamètre 14 nm ; 1wt%) à pH 9 en présence de 0.1 M KNO_3 .

Ces comportements subtils liés à la valence des ions (composante attractive due aux corrélations ioniques) ou à leur nature chimique (série de Hofmeister) ne sont toujours pas compris malgré la riche littérature des observations. La principale raison est que leur origine prend naissance dans le fait qu'il faut tenir compte de la nature discrète des charges ioniques, de la structure des couches d'hydratation autour des particules colloïdales, des substrats mais aussi des ions en solution (et donc de leur nature chimique), et que le milieu aqueux ne peut plus être considéré comme un continuum. En d'autres termes les structures des derniers nanomètres des double-couches électriques et des couches de Stern autour des interfaces doivent être mieux comprises.

Pour cela des techniques expérimentales puissantes peuvent être proposées. Grâce à sa résolution atomique en séparation de surface, la mesure directe des interactions (Surface Force Apparatus, SFA) permet de mettre en évidence le rôle subtil des forces de corrélation ionique et d'hydratation. En couplant la technique SFA avec la diffraction-diffusion de rayons X sur ligne synchrotron, non seulement le profil d'interaction en fonction de la séparation est mesuré, mais la structure dans l'espace de confinement est déterminée. En particulier, dans le cadre du projet MICASOL implanté sur la ligne SIRIUS de SOLEIL, les mesures en condition anormale ou résonante aux seuils d'éléments particulièrement intéressants (eg. Ca, Cl, Cd, S, P, K) permettront de cartographier les positions des ions et de comprendre le partage des couches d'hydratation entre ions, particules et murs, et leur pontage. En corrélant structure et interaction une modélisation pertinente deviendra alors accessible.